ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

34720

UNTER MITWIRKUNG

VON

M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, TH. CARNELLEY IN DUNDEE, H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, LOTHAR MEYER IN TÜBINGEN, VICTOR MEYER IN HEIDELBERG, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN INNSBRUCK, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, F. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM.

VIERTER BAND

MIT DEM BILDNIS VON HERMANN KOPP,

3 TAFELN UND 38 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1889.

O

Inhalt des vierten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 23. Juli 1889.

Seite

W. Müller-Erzbach, Die statische und die dynamische Messungsart des Dampfdrucks von chemisch gebundenem und von adsorbiertem Wasser . . . 1

N. v. Klobukow, Apparat für kryoskopische Untersuchungen. (Mit 3 Holzschnitten) 10

Fr. Richarz, Über das elektromotorische Verhalten von Platin in Überschwefelsäure und über die galvanische Polarisation bei der Bildung derselben 18

H. W. B. Roozeboom, Experimentelle und theoretische Studien über die Gleichgewichtsbedingungen zwischen festen und flüssigen Verbindungen von Wasser mit Salzen, besonders mit dem Chlorcalcium. (Mit Tafel I u. II) 31

S. Feitler, Über Molekularvolumina aromatischer Verbindungen. (Mit 3 Holzschnitten) 66

A. Fuhrmann, Über die Differentialgleichung chemischer Vorgänge dritter Ordnung 89

Sv. Arrhenius, Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte. (Mit 1 Holzschnitt) . . . 96

J. Setschenow, Über die Konstitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zu Kohlensäure 117

Referate: 1. A. Ladenburg: Molekulargewichtsbestimmungen aus dem osmotischen Druck. — 2. L. Meyer u. K. Seubert: Die Einheit der Atomgewichte. — 3. W. Ostwald: Über die Einheit der Atomgewichte. — 4. B. Brauner: Die Basis der Atomgewichte. — 5. L. Meyer u. K. Seubert: Die Einheit der Atomgewichte. — 6. W. Will u. G. Bredig: Einfache Molekulargewichtsbestimmung gelöster Substanzen. — 7. M. Traube: Zur Lehre von der Autoxydation. — 8. G. Brügelmann: Schlussbemerkung über Krystallisation und physikalische Bindung. — 9. O. Pettersson: Methode zur volumetrischen Bestimmung der in Wasser gelösten Gase 126

Bücherschau: W. G. Mixter: An Elementary Text-Book of Chemistry. II. Edition. — O. Wallach: Tabellen zur chemischen Analyse. 2. Auflage 128

Heft 2.

Ausgegeben am 20. August 1889.

W. Nernst, Die elektromotorische Wirksamkeit der Jonen. (Mit 3 Holzschnitten) 129

C. L. Weber, Über absolute Geschwindigkeit der Jonen 182

J. W. Retgers, Die Bestimmung des spezifischen Gewichts von in Wasser löslichen Salzen. II. 189

L. F. Nilson u. *O. Pettersson*, Die Molekulargrösse des Aluminiumchlorids. (Mit 2 Holzschnitten) 206

Seite

Sv. Arrhenius, Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren 226

H. Biltz u. *V. Meyer*, Über die Dampfdichtebestimmung einiger Elemente und Verbindungen bei Weissglut. (Mit 1 Holzschnitt) 249

Referate: 10. H. N. Morse u. J. White: Die Dissociation der Sulfide von Cadmium und Zink mit Hilfe der Metalle. — 11. J. Remsen: Über die Natur und Struktur der Halogendoppelsalze. — 12. E. Bouty u. L. Poincaré: Neue Methode zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit geschmolzener Salze. — 13. E. Cohn: Die Dielektrizitätskonstante des Wassers. — 14. L. Natanson: Über die Wärmeerscheinungen bei der Ausdehnung der Gase. — 15. E. Wiedemann: Zur Mechanik des Leuchtens. — 16. H. de Vries: Über die Permeabilität der Protoplaste für Harnstoff. — 17. L. Zehnder: Über Deformationsströme. — 18. O. Lubarsch: Über die Absorption von Gasen in Gemischen von Alkohol und Wasser. — 19. L. Wulff: Beiträge zur Krystallstrukturtheorie 270

Heft 3.

Ausgegeben am 13. September 1889.

W. Hecht, M. Conrad u. *C. Brückner*, Beiträge zur Bestimmung von Affinitätskoeffizienten. Über die Geschwindigkeit der Ätherbildung. Zweite Abhandlung 273

J. Walker, Zur Affinitätsbestimmung organischer Basen 319

B. Brauner, Experimentaluntersuchungen über das periodische Gesetz . . 344

H. Landolt, Über die genaue Bestimmung des Schmelzpunktes organischer Substanzen 349

W. Nernst, Über gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen . . 372

E. Petersen, Neutralisationswärme der Fluoride 384

H. Landolt, Entgegnung auf eine Bemerkung des Herrn E. Conrady . . . 413

Referate: 20. C. Dieterici: Calorimetrische Untersuchungen. — 21. K. A. Brander: Thermoströme zwischen Zinkamalgam und Zinkvitriol. — 22. Ph. Lenard u. M. Wolff: Zerstäuben der Körper durch das ultraviolette Licht. — 23. H. Jahn: Beiträge zur Elektrochemie und Thermochemie einiger organischer Säuren. — 24. F. Stohmann, Cl. Kleber u. H. Langbein: Über die Methode der Verbrennung organischer Substanzen in Sauerstoff bei hohem Drucke. — 25. E. Mathias: Über die spezifische Wärme der Lösungen. — 26. E. P. Perman: Die Siedepunkte von Natrium und Kalium 415

Heft 4.

Ausgegeben am 25. Oktober 1889.

B. Galitzine, Über die Wirkungsweite der Molekularkräfte 417

G. Magnanini, Über das Absorptionsspektrum des Nitrosylchlorids. (Mit 1 Holzschnitt) 427

I. Kablukoff, Über die elektrische Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln 429

G. Magnanini, Über das Emissionsspektrum des Ammoniaks 435

G. Tammann, Bemerkungen über das Wasserstoffsuperoxyd 441

G. Bredig, Bemerkungen zu einem Einwande des Herrn M. Pupin gegen die kinetische Natur des osmotischen Druckes. (Mit 1 Holzschnitt) . . . 444

E. Paternò, Über das Verhalten der Colloidsubstanzen gegen das Raoultsche Gesetz 457

O. Lehmann, Über fliessende Krystalle. (Mit Tafel III u. 3 Holzschnitten) 462

Seite

Referate: 27. H. A. Rowland: Tafel von Normal-Wellenlängen. — 28. Sp. U. Pickering: Notiz über die Neutralisationswärme der Schwefelsäure. — 29. M. Berthelot: Über die Sauerstoffverbindungen des Schwefels. — 30. M. Berthelot: Über die Sauerstoffverbindungen des Schwefels. — 31. M. Berthelot: Über die Sauerstoffverbindungen des Schwefels. Wirkung der Säuren auf die Hyposulfite. — 32. P. Chrustschow: Über das Studium der elektrischen Leitfähigkeit, angewendet auf die Probleme der chemischen Mechanik. — 33. P. Chrustschow: Über die elektrische Leitfähigkeit der Salzlösungen. Gegenseitige Verdrängung der Säuren. — 34. P. Chrustschow: Über das Studium der elektrischen Leitfähigkeit der Salzlösungen, angewandt auf die Probleme der chemischen Mechanik. Doppelzersetzungen. — 35. P. Chrustschow u. V. Paschkow: Über die elektrische Leitfähigkeit von Salzlösungen, welche Gemenge neutraler Salze enthalten. — 36. P. Chrustschow u. A. Sitnikow: Über die elektromotorische Kraft der galvanischen Elemente. — 37. D. Gernez: Untersuchungen über die Anwendung der Messung des optischen Drehvermögens auf das Studium der durch die Wirkung von Magnesium- und Lithiummolybdat auf die Lösungen der Weinsäure gebildeten Verbindungen. — 38. A. Joly: Über das Atomgewicht des Rutheniums. — 39. L. Chatelier: Über die Ausdehnung des Quarzes. — 40. L. Vignon: Über die Änderung der sauren Eigenschaften des Zinndioxyds. — 41. Massol: Über die Ammoniummalonate. — 42. J. Ossipow: Über die Verbrennungswärme einiger organischer Stoffe. — 43. Berthelot u. Petit: Verbrennungswärmen des Kohlenstoffs als Diamant, Graphit und Kohle. — 44. E. Pechard: Über die Verbindungen der Metawolframsäure mit den Alkalien und Erdalkalien, und die begleitenden Wärmeerscheinungen. — 45. Berthelot u. Petit: Über die Verbrennungs- und Bildungswärmen der Nitrile. — 46. H. Pellat: Über die Grenze zwischen Polarisation und Elektrolyse. — 47. P. Barbier u. L. Roux: Untersuchungen über die Dispersion der organischen Verbindungen. — 48. J. W. Mallet: Revision des Atomgewichts des Goldes. — 49. W. H. Perkin: Die magnetische Drehung der Stickstoffverbindungen. — 50. Sp. U. Pickering: Die Natur der Lösungen, erläutert durch das Studium ihrer Dichten, elektrischen Leitfähigkeiten, Wärmekapazitäten und Lösungswärmen. — 51. Sp. U. Pickering: Die Ausdehnung des Wassers und anderer Flüssigkeiten. — 52. P. Dale: Über eine Beziehung zwischen der Dichte und der Refraktion der gasförmigen Elemente und einiger ihrer Verbindungen. — 53. B. Brauner: Experimentaluntersuchungen über das periodische Gesetz. Tellur. — 54. V. H. Veley: Die Bedingungen der Reaktion zwischen Kupfer und Salpetersäure. — 55. Lonatschewsky-Petrunjaka: Beobachtungen etc. — 56. A. Bodisko: Bestimmungen etc. — 57. W. Sorokin: Das molekulare Drehungsvermögen von Dextrosanilin, -toluidin, Salicin und Helicin. — 58. J. Kanonnikow: Über Beziehungen zwischen dem Drehungs- und Brechungswinkel von Lösungen. — 59. B. Brauner: Bestimmungen etc. — 60. N. Tschernai: Über die Ausdehnung von Salzlösungen. — 61. E. Klimenko u. G. Pekatoros: Über den Einfluss von Chlorwasserstoff und Metallchloriden auf die photochemische Zersetzung des Chlorwassers. — 62. J. Ossipoff: Verbrennungswärme einiger organischer Stoffe. — 63. N. Krawkow: Über nichtorganisierte Fermente. — 64. A. Potilitzin: Über die Reaktion und die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zerlegung von Salzen der Haloidsauerstoffsäuren durch Erhitzen. — 65. D. Latschinow: Elektrische Entladungen etc. — 66. N. Piltschikow: Verallgemeinerung etc. — 67. A. Jefinow: Beobachtungen über den Magnetismus der Gase. — 68. D. Mendelejew: Das periodische Gesetz der chemischen Elemente. — 69. A. Potilitzin: Über einige Eigenschaften des Natriumperchlorats und über übersättigte Lösungen. — 70. N. Ljubawin: Über das Gefrieren einiger Kolloidlösungen. — 71. D. Goldhammer: Einige Bemerkungen zur Untersuchung Jefimows über den Magnetismus der Gase. — 72. K. Krajewitsch: Über den Zusammenhang der Verdampfungswärme mit anderen Beobachtungsdaten. — 73. F. Stohmann, Cl. Kleber u. H. Langbein: Über den Wärmewert der Carbonsäuren der aromatischen Reihe. — 74. N. v. Klobukow: Über neue Apparate für elektrochemische Untersuchungen. — 75. F. Stohmann, Cl. Kleber u. H. Langbein: Über den Wärmewert der Säuren der Oxalsäurereihe und der Fumar- und Maleïnsäure. — 76. Gladstone u. Hibbert: Über das Atomgewicht des Zinks. — 77. S. Young: Über die Dampfdrucke und spezifischen Volume ähnlicher Verbindungen in Beziehung zur Stellung der Elemente in der periodischen Tabelle. — 78. V. H. Veley: Über eine Methode, die Auflösung von Metallen in Säuren zu untersuchen. — 79. W. Ramsay: Die Molekulargewichte der Metalle. — 80. E. Pfeifer: Über die Veränderlichkeit frisch zubereiteter Flüssigkeiten. — 81. R. Cohen: Eine experimentelle Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen

Seite

Wärmen im Wasserdampf. — 82. R. Blochmann: Über die elektromotorische Kraft von Ketten mit gemischten Salzlösungen. — 83. C. Dietericl: Kalorimetrische Untersuchungen. Das spezifische Volum des bei 0° gesättigten Wasserdampfes. — 84. H. Kayser u. C. Runge: Über die im galvanischen Lichtbogen auftretenden Bandenspektren der Kohle. — 85. V. Klatt u. Ph. Lenard: Über die Phosphorescenzen des Kupfers, Wismuths und Mangans in den Erdalkalisulfiden. — 86. B. Walter: Über die Brechungsexponenten von Salzlösungen. — 87. M. Krouchkoll: Studien über die elektrischen Doppelschichten. — 88. J.-B. Baille u. C. Féry: Untersuchung des Aluminiumamalgams; sein Gebrauch in der Thermochemie. — 89. Engel: Über die Löslichkeit der Salze in Gegenwart von Säuren, Basen und Salzen. — 90. Carey Lea: Über allotropische Formen des Silbers. — 91. G. Bailey: Zirkonium und sein Atomgewicht. — 92. Cailletet u. Colardeau: Über den Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes. — 93. M. Berthelot: Über die Bildungswärme der untersalpetrigsauren Salze. — 94. Woukoloff: Über die Löslichkeit des Kohlendioxyds in Chloroform. — 95. Berthelot u. Petit: Thermische Untersuchungen über die isomeren Nitro- und den Cyankampfer. 96. Gouy: Über die Brownsche Bewegung. — 97. N. Piltschikoff: Über die elektromotorische Kontaktkraft. — 98. N. Piltschikoff: Über die Änderungen der Stromintensität bei der Elektrolyse. — 99. Berthelot u. Moisson: Verbindungswärme des Fluors mit dem Wasserstoff 473

Heft 5.

Ausgegeben am 29. November 1889.

J. F. Eykman, Zur kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung. (Mit 3 Holzschnitten) 497

A. Fuhrmann, Über mittlere Reaktionsgeschwindigkeiten 520

O. Lehmann, Über Elektrolyse gemischter Lösungen. (Mit 5 Figuren im Text) 525

E. Beckmann, Studien zur Praxis der Bestimmung des Molekulargewichts aus Dampfdruckerniedrigungen. (Mit 6 Holzschnitten) 532

M. Le Blanc, Optisch-chemische Studien mit Berücksichtigung der Dissociationstheorie 553

C. Pulfrich, Über das Brechungsvermögen von Mischungen zweier Flüssigkeiten 561

W. Ostwald, Exner und Tuma 570

Referate: 100. L. Poincaré: Über die Leitfähigkeit der Elektrolyte bei sehr hohen Temperaturen. — 101. Charpy: Über die Kontraktion in den Lösungen. — 102. E. Lellmann: Über eine Methode zur Bestimmung der Affinitätsgrössen organischer Basen und Säuren. — 103. E. van der Ven: Das Boyle-Mariottesche Gesetz für Drucke unter einer Atmosphäre. — 104. L. Henry: Untersuchungen über die Flüchtigkeit der Kohlenstoffverbindungen. — 105. R. B. Warder: Dynamische Theorie des Albumin-Ammoniaks. — 106. J. Brown: Über Helmholtz' Theorie der Tropfelektroden und die Potentialdifferenz zwischen reinem Quecksilber und Elektrolyten. — 107. W. Hallock: Chemische Wirkung zwischen festen Stoffen. — 108. H. Ebert: Optische Mitteilungen. — 109. G. Karsten: Das Aneroid-Thermoskop, ein neues Demonstrations-Instrument. — 110. C. Barus: Über das Schweben feiner fester Teilchen in Flüssigkeiten. — 111. P. Hautefeuille u. J. Margottet: Über die gleichzeitige Bildung von Wasser und Chlorwasserstoff. — 112. M. Berthelot: Neue Bemerkungen über die wechselseitigen Verdrängungen zwischen dem Sauerstoff und den Halogenen. — 113. Delauney: Die Verkettung der Atomgewichte der Elemente. — 114. L. Vignon: Bildungswärme der Salze der Phenylendiamine. — 115. J. Ossipow: Einige ergänzende thermochemische Daten. — 116. E. Mathias: Über die Verdampfungswärme des Kohlendioxyds in der Nähe des kritischen Punktes. — 117. Allain Le Canu: Über die Phenoldisulfosäure. — 118. P.-J. Hortog: Untersuchungen über die Sulfite. — 119. H. W. Wiley: Das Molekulargewicht einiger Stoffe nach dem Siedepunkt ihrer Lösungen. — 120. Ladislaus Natanson: Über die kinetische Theorie der Dissociationserscheinungen in Gasen. — 121. L. W. Winkler: Die Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser. — 122. C. A. Bi-

Seite

schoff u. P. Walden: Über bisubstituierte Bernsteinsäuren. — 123. F. Stohmann, Cl. Kleber u. H. Langbein: Calorimetrische Untersuchungen. — 124. F. Streintz: Über ein Silber-Quecksilberelement und dessen Beziehung zur Temperatur. — 125. W. Hallwachs: Über den Zusammenhang des Elektrizitätsverlustes durch Beleuchtung mit der Lichtabsorption. — 126. M. Althausse u. G. Krüss: Beziehung zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspektrum organischer Verbindungen. — 127. G. Krüss u. H. Moraht: Zur spektrometrischen Eisen-, bezw. Rhodanbestimmung. — 128. E. Jäger u. G. Krüss: Untersuchung über das Chrom. — 129. G. Krüss u. F. W. Schmidt: Untersuchung über Kobalt und Nickel. — 130. K. Seubert: Einige physikalische Konstanten von Halogensubstitutionsprodukten des Benzols und Toluols. — 131. J. Setschenow: Über die Konstitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zu Kohlensäure. — 132. A. Wüllner: Über den allmählichen Übergang der Gasspektra in ihre verschiedenen Formen. — 133. E. Cohn: Die Absorption elektrischer Schwingungen in Elektrolyten. — 134. A. Wiens: Über die spezifischen Volumina einiger Ester der Oxalsäurereihe. — 135. W. Lossen: Formeln zur Berechnung der Molekularvolumina organischer Verbindungen. — 136. Ch. Eug. Guye: Über die Drehung der Polarisationsebene im Natriumchlorat. — 137. R. F. d'Arcy: Zähigkeit von Lösungen. — 138. C. L. Weber: Das galvanische Leitungsvermögen des festen Quecksilbers. L. Grunmach: Über das galvanische Leitungsvermögen des festen Quecksilbers. Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn L. Grunmach: Über das galvanische Leitungsvermögen des starren Quecksilbers. — 139. D. Mendelejew: Das periodische Gesetz der chemischen Elemente. — 140. Michael Pupin: Der osmotische Druck und seine Beziehung zur freien Energie 575

Bücherschau: V. Elbs: Die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen. — R. Pöhlmann: Repetitorium der Chemie. Zweiter Teil 592

Heft 6.

Ausgegeben am 31. Dezember 1889.

J. W. Retgers, Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. (Mit 3 Fig. im Text) 593

M. Conrad u. *C. Brückner*, Beiträge zur Bestimmung von Affinitätskoeffizienten. Über die Geschwindigkeit der Ätherbildung. Dritte Abhandlung 631

W. Spring, Über eine Zunahme chemischer Energie an der freien Oberfläche flüssiger Körper. (Mit 2 Holzschnitten) 658

Referate: 141. G. J. Burch u. J. E. Marsh: Die Dissociation der Dämpfe von Aminen. — 142. K. Natterer: Einige Beobachtungen über den Durchgang der Elektrizität durch Gase und Dämpfe. — 143. J. H. Long: Über die optische Drehung der Lösung einiger Tartrate. — 144. A. Etard: Über die gleichzeitige Löslichkeit von Chlorkalium und Chlornatrium. (Mit 1 Figur.) — 145. M. Berthelot: Über die tierische Wärme und über die Bildungs- und Verbrennungswärme des Harnstoffs 663

Autoren-Register zum III. u. IV. Band 665

Sach-Register zum III. u. IV. Band 672

Die statische und die dynamische Messungsart des Dampfdrucks von chemisch gebundenem und von adsorbiertem Wasser.

Von

W. Müller-Erzbach.

Nach der Methode der Verdunstung hatte ich aus der Dampfspannung die Konstitution des Krystallwassers verschiedener Alaune untersucht[1]) und dabei gefunden, dass für Kali- und Ammoniakalaun zwei Stufen der Bindungsfestigkeit des Wassers mit Gewissheit angenommen werden müssen, eine dritte weniger abweichende mit Wahrscheinlichkeit. Durch die Formeln $\frac{AlK(SO_4)_3 + 3H_2O}{+9H_2O}$ und $\frac{AlK(SO_4)_2 + 3H_2O}{+H_2O} + 8H_2O$ werden dieselben bezeichnet. Natron- und Chromalaun zeigten dagegen ganz abweichend genau an der Grenze der ersten und zweiten Wasserhälfte eine Abnahme von sehr hoher zu minimaler Dampfspannung, so dass hier nach der vorstehenden Alaunformel je sechs und sechs Wassermoleküle unterschieden werden mussten.

Eine mit meiner ersten Mitteilung[2]) gleichzeitig veröffentlichte Untersuchung[3]) von den Herren H. Lescoeur und D. Mathurin hatte die Dissociation von drei jener Alaune, des Kali-, Ammoniak- und Chromalauns, ebenfalls zum Gegenstand, doch war dabei der Dampfdruck statisch gemessen. Das Hauptresultat stimmte, wie bei früheren Versuchen von Lescoeur in analogen Fällen, mit dem meinigen überein, nur wurde beim Kali- und Ammoniakalaun die von mir hervorgehobene geringere Abweichung bei der Zersetzung des vierten Wassermoleküls, die nach den angegebenen Werten von den Herren Lescoeur und Mathurin ebenfalls zweimal beobachtet ist, nicht weiter beachtet; für Chromalaun war das Resultat völlig dem meinigen gleich, Natronalaun wurde nicht untersucht.

Trotz dieser Übereinstimmung in dem schliesslichen Ergebnisse weichen

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 8, 539.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2222. 1888.

[3]) Bull. soc. chim. **50**, 33.

die nach beiden Methoden gefundenen Werte für den Dampfdruck, namentlich für Kalialaun und bei niedrigeren Temperaturen ganz bedeutend voneinander ab, so dass dieses Salz besonders geeignet erschien, um die Richtigkeit beider Messungswerte zu prüfen. Nach meiner Beobachtung betrug die relative Spannung 0·07 bei 29·6°, nach Lescoeur und Mathurin bei 30° 0·20 bis 0·10. Ich brachte nun 3·129 g des pulverisierten Kalialauns in eine gegen die Feuchtigkeit der Luft abgeschlossene Flasche, welche Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1·6297 enthielt, so dass deren statisch gemessene Spannung nach Regnault 0·067 bei 16° und 0·064 bei 35° betragen musste. Die Flasche wurde einer Temperatur von 37° bis 39° ausgesetzt und der Alaun verlor dabei 13 mg in 15 Stunden, dann $3^1/_2$ mg bei 27° bis 28° in 24 Stunden. Die darauf folgende Verdünnung der Schwefelsäure bis zum spezifischen Gewicht 1·607 und der Spannung 0·085 genügte aber, um jeden weiteren Gewichtsverlust zu verhindern, obgleich der Alaun zwei Tage lang bei einer Temperatur von 27° und 28° erhalten wurde. Obgleich dieser Versuch vollständig ausreichte, die Richtigkeit meines Resultates im Gegensatz zur statischen Messung zu bestätigen, so habe ich doch noch weitere Versuche angeschlossen, um die für die letztere so wichtige Grenze zu erkennen, bei welcher der Alaun anfängt, Wasserdampf aufzunehmen. Der dazu erforderliche Überdruck ist ein ganz bedeutender. Neben einer Säure von der relativen Spannung 0·176 blieb bei Temperaturen von 22° bis 27° das Gewicht des teilweise entwässerten Alauns sechs Tage lang völlig unverändert, ebenso bei 23° in einer Atmosphäre vom relativen Dampfdruck 0·23. Eine erste Gewichtszunahme von 1·2 mg wurde bei der Spannung 0·26 der Atmosphäre beobachtet. Die durch Erhöhung der Temperatur wiederholt von mir nachgewiesene Umkehrung der Reaktion bewährte sich auch in diesem Falle, insofern der Alaun durch Erhitzen bis 55° in $^3/_4$ Stunde 2·7 mg verlor. In den folgenden fünf Tagen nahm er dann aus einer Atmosphäre von der Spannung 0·32 bei 10° bis 11° $^1/_2$ mg auf, bei 7° bis 8° blieb er nachher wieder trotz eines Feuchtigkeitsgehalts von 37% der umgebenden Luft sechs Tage lang unverändert, nahm erst bei 9° in drei Tagen 0·8 mg Wasser auf und schliesslich bei 14° bis 16·2° in elf Tagen 3 mg. Der grösseren Sicherheit wegen wurde der so auffallend ausgefallene Versuch von neuem angestellt, aber der Verlauf blieb der frühere. Neben Schwefelsäure von der relativen Spannung 0·12, die allmählich durch Wasserzusatz auf die Spannung 0·25 gebracht wurde, blieb bei Temperaturen zwischen 12·5° und 16·4° das Gewicht des Alauns im Laufe von 25 Tagen unverändert. Als die Feuchtigkeit der umgebenden Luft 32% betrug, wurde das Salz in zehn Tagen 1 mg schwerer, bei 39%

und 16° bis 17° in neun Tagen $1^1/_2$ mg und erst bei 43% Feuchtigkeit erfolgte eine schnellere Aufnahme des Wasserdampfs von $6^1/_2$ mg bei 16·6° in vier Tagen und nachher von 5·8 mg bei 15·2° in drei Tagen.

Nach dem Aufhören der Dissociation des Alauns in einer Atmosphäre von 8% Feuchtigkeit musste letztere demnach bis auf 26% vergrössert werden, bevor irgend eine Wasseraufnahme bemerkt werden konnte und erst bei 43% Feuchtigkeit erfolgte die Gewichtszunahme des Alauns in kürzerer Zeit. Dazu ist demnach bei einer Temperatur von 16° ein Überdruck an Wasserdampf von 4·7 mm erforderlich. Die Grösse dieses Überdrucks erwies sich für verschiedene Salze recht abweichend, für unterschwefligsaures Natron betrug sie 0·8 mm bei 12·0°, für essigsaures Blei 1·2 mm bei 11·5°, für phosphorsaures Natron 1·1 mm bei 14·8°, für Kupfervitriol 1 mm bei 15°, für schwefelsaures Natron bei 14° weniger als 0·2 mm. Der Grad der Übereinstimmung zwischen den statischen Messungen und meinen Beobachtungen durch Vergleichen der Verdunstung des chemisch gebundenen und des nicht gebundenen Wassers scheint nur von jenem Überdruck abhängig zu sein. Denn bei den statischen Messungen wird von dem, bei jedem Salze mechanisch eingeschlossenen Wasser leicht so viel frei, dass ein Überdruck in der Barometerröhre entsteht, der dann nach der angegebenen Eigenschaft der Salze mehr oder weniger vollständig wieder verschwindet. Jedenfalls zeigten sich bei allen erwähnten Salzen die Übereinstimmungen um so vollständiger, je geringer der erwähnte Überdruck gefunden war. Beim Alaun müssten demnach die Abweichungen besonders gross sein und das wird auch durch die Beobachtungen bestätigt. Nach den Angaben von Lescoeur und Mathurin sollte dem Verhalten aller auf ihre Dissociation untersuchten Salze entgegen die relative Spannung des Kalialauns bei 20° sogar grösser sein, als bei der höheren Temperatur von 30° und 0·265 betragen. Wäre das der Fall, so wäre es unmöglich, dass derselbe Alaun bei den verschiedensten Temperaturen bis zu 28° in einer Atmosphäre bis zur Spannung von 0·085 herab sich viele Tage lang unverändert hielte. Die jene Spannung bestimmende Schwefelsäure nimmt nämlich sofort Wasser auf, wenn sie mit wasserhaltigen Verbindungen von höherem Dampfdruck z. B. mit nur wenig verdünnterer Schwefelsäure durch eine gemeinsame Atmosphäre in Verbindung steht. Ganz entsprechend verliert der Alaun in einer Atmosphäre von nur wenig geringerer Spannung, als sie nach meinen Beobachtungen beträgt, sofort eine beträchtliche Menge Wasser. Durch die statische Messung wird demnach die eigentliche Dissociationsspannung, der Zersetzungsdruck, bei den meisten festen Salzen nicht bestimmt und die Gewichts-

abnahme während der Verdunstung ist der einzige bis jetzt bekannte zuverlässige Massstab dafür.

Nach dem zur chemischen Bindung erforderlichen Überdruck an Wasserdampf muss unter den darauf untersuchten Salzen Glaubersalz keinen oder einen minimalen, Kalialaun dagegen den grössten Unterschied in den auf statische oder auf dynamische Weise ermittelten Spannungswerten aufweisen. Da die Aufnahme des Wasserdampfs durch Alaun ausserdem erst bei einem sehr beträchtlichen Druckunterschiede mit Lebhaftigkeit erfolgt, während auch vorher geringe Mengen langsam gebunden werden, so muss die Schwierigkeit, konstante Werte zu erhalten, für die statische Messung eine entsprechend grosse sein. Diese beiden Folgerungen stimmen mit den Thatsachen überein. Die Schwierigkeit und Ungenauigkeit der statischen Messung zeigt sich zunächst in der schon erwähnten Abnormität, dass die relative Spannung des Kalialauns bei 20° 0·265 und dann bei 30° beträchtlich weniger, nämlich 0·20 bis 0·10 betragen soll, während sie bei 70° der allgemeinen Regel entsprechend wieder grösser sein und auf 0·70 steigen würde. Beim Ammoniakalaun führen die Zahlenwerte der Herren Lescoeur und Mathurin auf ähnliche Resultate oder auf das Gegenteil, je nachdem man die grösseren oder kleineren unter den stark abweichenden Angaben benutzt. Der Chromalaun zeigt geringere Schwankungen und folgt nach den von beiden Verfassern aus ihren Beobachtungen willkürlich ausgewählten und schliesslich zusammengestellten Zahlen der allgemeinen Regel, dass der relative Dampfdruck mit der Temperatur wächst, aber trotz dieser Auswahl bleibt noch die Ausnahme bestehen, dass von 20° zu 25° der Spannungswert 0·52 unverändert bleibt, während er von 30° zu 35° von 0·53 zu 0·57 wieder anwachsen solle. Die nach meiner Beobachtungsart gefundenen Werte ergaben für alle drei Alaune ein Wachsen der Spannungen der Regel gemäss. Für Chromalaun waren an der erwähnten Stelle von mir nur wenig Beobachtungen mitgeteilt und es seien deshalb noch einige hinzugefügt.

Versuchstemperatur.	Relative Spannung.	
17·4°	0·410	
17·6°	0·411	
15.2°	0·390	
16·5°	0·401	
17·1°	0·398	
30·2°	0·522	
15·1°	0·424	(nach dem vorausgegangenen
15·3°	0·388	Erwärmen grösser)
25·8°	0·470	

Der besseren Übersicht wegen habe ich nun nachstehend die höchsten und niedrigeren Werte der Dissociationsspannung nach beiden Messungsarten zusammengestellt, und es sind dabei nur diejenigen nicht berücksichtigt, welche an den Übergängen zu Verbindungen mit geringerer Spannung beobachtet wurden.

	Rel. Spannung nach Lescoeur und Mathurin	Abweichung in Proz. der höchsten Spannung	Relative Spannung nach eigener Beobachtung	Abweichung in Prozenten
1) Kalialaun	0·265 bei 20°			
	0·144 bei 20°	46%		
	0·069 bei 20°	74%		
	0·20 bei 30°		0·07 bei 29·6°	
	0·10 bei 30°	50%	0·15 bei 44·6°	
			0·12 bei 44·2°	20%
2) Ammoniakalaun	0·38 bei 20°			
	0·27 bei 20°	29%		
	0·11 bei 20°	71% (59% der		
	0·14 bei 30°	vorigen)	0·06 bei 29·6°	
	0·095 bei 30°	32%	0·11 bei 41·9°	
	0·070 bei 30°	50%	0·10 bei 42·0°	10%
3) Chromalaun	0·58 bei 20°		0·410 bei 17·4°	
	0·52 bei 20°	10%	0·398 bei 17·1°	3% (9% nach vorhergehendem stärkeren Erwärmen).

Die besonders starken Abweichungen der statischen Druckmessungen für den Kalialaun, die sich in ähnlicher Weise noch beim Ammoniakalaun wiederholen, geben sich dabei auf das deutlichste zu erkennen und lassen diese Bestimmungen auch wegen der weiten Fehlergrenze für die Beurteilung des Dissociationsdrucks ungleich weniger geeignet erscheinen, als die Messungen nach der dynamischen Methode.

Die Stellen, an denen die Dampfspannung diskontinuierlich sich stark verändert, geben sich bei der statischen Druckmessung natürlich ebenfalls zu erkennen und daraus erklären sich die schon erwähnten vielfachen Übereinstimmungen in den Resultaten beider Beobachtungsarten. Neuerdings fand Herr H. W. B. Roozeboom[1]) wieder die gleiche Übereinstimmung für die Verbindungen des Chlorcalciums mit Wasser. Ich hatte[2]) nach den Veränderungen im Dampfdruck vier solcher Verbindungen unterschieden, und es ist Herrn Roozeboom gelungen, genau dieselben Verbindungen darzustellen. Ausserdem folgert er aus den Löslichkeitsänderungen und aus den Dampfspannungen, dass, von einer zweiten Modifikation

[1]) Rec. des Trav. Chim. d. Pays-Bas 8, 1. 1889.
[2]) Wied. Ann. 27, 625. 1886.

von $CaCl_2 + 4\,H_2O$ abgesehen, andere Verbindungen zwischen Chlorcalcium und Wasser ausser jenen vier nicht existieren. Der Dampfdruck selbst fällt für das feste Salz dem angegebenen Grunde gemäss bei Anwendung der statischen Methode höher aus, als nach der dynamischen; für die gesättigte Chlorcalciumlösung giebt Herr Roozeboom bei 16° die Spannung 0·344 an, während ich für dieselbe Temperatur 0·34 gefunden hatte.[1]) Es wiederholt sich damit zum drittenmale, dass die nach meiner Methode beobachtete Dampfspannung einer gesättigten Lösung genau in derselben Grösse nachher statisch bestimmt wird. Da an ein zufälliges Zusammentreffen bei mehrfacher Wiederholung nicht gedacht werden kann, so ergiebt sich daraus mit Notwendigkeit die Folgerung, dass die beiden Messungsarten an sich gleich zuverlässig und gleich genau sind. Für die meisten festen Körper tritt aber bei der statischen Messung die Schwierigkeit ein, dass überschüssiger Wasserdampf nur teilweise absorbiert wird und deshalb ist dann auf diese Art der Zersetzungsdruck nicht festzustellen. Ob bei der Bestimmung nach den Verdunstungsverlusten in trockener Luft noch der geringe Unterschied des Dampfdrucks im luftleeren und im lufterfüllten Raume, den Regnault[2]) beobachtet hat, mit in Anrechnung zu bringen ist, konnte ich bisher nicht entscheiden. Nimmt man dafür den mittleren Wert von 0·6 mm an, so fallen die geringen Abweichungen, die ich für Schwefelsäure von verschiedenem Wassergehalt gefunden hatte,[3]) meist sogar in die der früher angegebenen entgegengesetzte Richtung.

Schwefelsaures Natron nahm bei 16·1° aus der Atmosphäre einer Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1·219 und der relativen Spannung 0·762 nach zwei aufeinanderfolgenden Versuchen sehr deutlich bestimmbare Mengen an Wasserdampf auf, während es einer Atmosphäre von der Dampfspannung 0·718 gegenüber in den Temperaturgrenzen von 12·7° bis 14·6° fast unverändert blieb. Das entspricht aber genau meinen Dampfspannungen und das Glaubersalz bedarf demnach keines oder nur eines minimalen Überdrucks, um überschüssigen Wasserdampf aufzunehmen. Ebenso wurde in zwei verschiedenen Versuchen der Dampfdruck um nichts erhöht, als dem teilweise entwässerten Salze der grösste Teil des verlorenen Wassers wieder zugesetzt und dann die ganze Masse einigemal umgeschüttelt wurde. Wie schon bemerkt, musste deshalb das schwefelsaure Natron

[1]) a. a. O., S. 625.
[2]) Ann. chem. phys. (3) **15**, 13.
[3]) Wied. Ann. **25**, 359.

nach den beiden verschiedenen Messungsmethoden gleiche Werte ergeben und das ist auch durch frühere Versuche bereits festgestellt. Ich selbst hatte[1]) für 19° und 20° von 0·78 bis 0·81 schwankende Werte beobachtet, Herr Lescoeur[2]) die entsprechende Zahl 0·799 bei 20°.

Unter diesen Umständen erschien mir das schwefelsaure Natron geeignet, um durch dasselbe den Grad der Genauigkeit kennen zu lernen, der durch die Beobachtung auf dynamische Weise, durch die Verdampfung von gebundenem und ungebundenem Wasser, überhaupt erreicht werden kann. Da überschüssiges, mechanisch eingeschlossenes Wasser, welches bei Anwendung grösserer Salzmengen leicht stören kann, von dem teilweise entwässerten Glaubersalz leicht aufgenommen wird, so wurde von demselben eine grössere Menge als sonst gewöhnlich, nämlich 5·063 g, zu dem Versuche verwandt. Die benutzten Kugelröhren hatten Kugeln von 3 cm Durchmesser und 5 mm weite Röhren von 2 cm Länge. Sie waren bis zu einer bestimmten Marke, die eine mit pulverisiertem Salze und die andere mit Wasser gefüllt, auch wurde das Salz häufig vor Beginn eines neuen Versuchs umgeschüttelt, damit es in der obersten, dem Wasserstande in der anderen Kugel entsprechenden Schicht an wasserhaltigem Salze nicht fehlte. Die einzelnen Versuche von zwei- bis dreitägiger Dauer sind nach ihrer thatsächlichen Reihenfolge angegeben, und es ist der oft schon von mir erwähnte Einfluss vorausgegangener stärkerer Erwärmung auch in der nachstehenden Reihe mehrfach, jedoch nicht regelmässig, zu bemerken.

Versuchstemperatur.	Relative Spannung.	Versuchstemperatur.	Relative Spannung.
8·5°	0·648	10·4°	0·678
10·0°	0·657	9·4°	0·659
16·1°	0·678	18·5°	0·742
9·5°	0·682	18·6°	0·739
8·7°	0·644	11·0°	0·668
9·1°	0·645	11·6°	0·671
10·9°	0·645	17·7°	0·734
15·8°	0·712	16·5°	0·722
17·1°	0·730	16·6°	0·735
11·9°	0·682	17·0°	0·728
12·0°	0·696	15·1°	0·698
13·4°	0·679	16·4°	0·730
11·7°	0·698	17·2°	0·736
17·3°	0·725	16·3°	0·728
17·4°	0·742	14·4°	0·693
		16·8°	0·737

[1]) Wied. Ann. **23**, 618. 1884.
[2]) Compt. rend. **103**, 1260.

Versuchstemperatur.	Relative Spannung.
16·9°	0·730
17·0°	0·732
17·6°	0·746
12·3°	0·685
11·8°	0·680
12·1°	0·687
10·3°	0·679
10·1°	0·677

Wie konstant die Werte bleiben, wenn die Temperatur sich nur wenig ändert, das beweisen neben anderen Gruppen von Versuchen die fünf letzten besonders deutlich. Die Abweichungen sind für niedrigere Temperaturen durchschnittlich grösser, als für höhere Temperaturen, was auch bei Messungen nach der statischen Methode vielfach beobachtet ist.

Temperaturgrenzen.	Zahl der Messungen.	Abweichung in Prozenten des höchsten Wertes.
8·5°— 9·5°	3	5%
9°—10°	4	5%
10°—11°	6	5%
11°—12°	5	4%
16°—17°	4	2%
17°—18°	8	3%

Für niedrigere Temperaturen kann man nach dem Beispiele des schwefelsauren Natrons selbst bei den zu genauer Bestimmung besonders geeigneten Salzen eine über $^{19}/_{20}$ hinausgehende Genauigkeit nicht erreichen, wenn von einem zu dem anderen Versuche Veränderungen in der Temperatur bis zu 5° und 6° vorkommen. Bleiben jedoch die Temperaturschwankungen geringer und kleiner als 2°, wie in den letzten fünf Versuchen oder auch den vier vorhergehenden, so erreichen die Spannungsabweichungen keine 2%. Die statische Methode muss bei den das überschüssige Wasser leicht aufnehmenden Salzen wie den gleichen Druckwert für die Dampfspannung so auch eine ähnliche Genauigkeit zulassen, für andere Salze dagegen können nach derselben die Abweichungen sehr bedeutend werden, wie das Beispiel der Alaune beweist.

Das durch Adsorption von festen Körpern festgehaltene Wasser zeigte nach mehreren Versuchen mit Eisenoxyd hinreichend genau dieselbe Spannung wie die Schwefelsäure, welche die Atmosphäre des Eisenoxyds feucht erhielt. Eine mit Wasserdampf von grösserem Dampfdruck beladene Menge von 4·243 g des Oxyds verlor z. B. in der Atmosphäre einer Schwefel-

säure von der relativen Spannung 0·21 einen Teil ihres Wassers und nahm bald ein konstantes Gewicht an. Nachher wurde der Dampfdruck durch Verdunstung zu 0·22 bestimmt, also fast mit dem der umgebenden Schwefelsäure völlig gleich gefunden. Der Dampfdruck des adsorbierten Wassers hatte sich demnach mit dem der wässerigen Schwefelsäure ins Gleichgewicht gesetzt, und er lässt sich hiernach mit ähnlicher Genauigkeit ermitteln, wie für wässerige Lösungen.

Für wässerige Lösungen, adsorbiertes Wasser oder für Salze von der Art des Glaubersalzes kann man den Dampfdruck auch recht genau dadurch bestimmen, dass man durch Anwendung verschieden verdünnter Schwefelsäure diejenige Atmosphäre ermittelt, in welcher weder Wasser aufgenommen noch abgegeben wird. So fand ich durch nachträgliche Versuche für Glaubersalz den relativen Dampfdruck 0·751 bei 18·5° mit den Grenzen 0·749 und 0·754, die nach wiederholten Beobachtungen niemals überschritten wurden.

Bremen, im April 1889.

Apparat für kryoskopische Untersuchungen.

Von

Nik. von Klobukow.

(Mit 3 Holzschnitten.)

Nachdem die allgemeine Gültigkeit der empirisch gefundenen Gefrierpunktserniedrigungsgesetze theoretisch bewiesen wurde, handelt es sich in erster Linie um die Erforschung des Charakters der prinzipiellen Schwierigkeiten, denen man bei der praktischen Ausführung von kryoskopischen Bestimmungen begegnet.

Diese Richtung finden wir namentlich in den denkwürdigen Arbeiten von Arrhenius[1]) und Beckmann[2]) vertreten; es wäre sehr zu wünschen, dass überhaupt in allen Fällen, wo die Gefrierpunktsmethode zur Anwendung gelangt, etwas mehr Gewicht auf die Genauigkeit der Methoden und systematische Anordnung der Versuche gelegt wird, als das bisher der Fall war.

Gestützt auf die bisher bei kryoskopischen Untersuchungen gemachten Erfahrungen,[3]) sowie auf eigene Beobachtungen, konstruierte ich nachstehend zu beschreibenden Apparat, der zur leichten Anstellung möglichst genauer Beobachtungen dienen soll und erlaube mir jetzt, nachdem er vielfach praktisch erprobt wurde, darüber zu berichten.

In Fig. 1 findet sich eine Totalansicht des Apparates, in Fig. 2 ein Vertikalschnitt des Hauptteiles desselben.[4])

Das mit der Stativstange mittelst einer Fassung verbundene Gefriergefäss *A* (Wandstärke 1·3 mm) besitzt einen Fassungsraum von ca. 200 ccm und wird mit genau 100 g des betreffenden Lösungsmittels beschickt, so dass über dem Niveau der Flüssigkeit *xx* eine nach aussen vollkommen

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 631. **2**, 491. [2]) Diese Zeitschr. **2**, 638, 715.

[3]) Ausser den bekannten Arbeiten von Raoult und den zitierten von Arrhenius und Beckmann seien namentlich erwähnt: Auwers, Berl. Ber. **21**, 701. und Hentschel, diese Zeitschr. **2**, 306.

[4]) Als Entschuldigung für die nicht ganz korrekte Ausführung der Figuren mag der Umstand dienen, dass die für den Zeichner bestimmten Vorlagen auf photographischem Wege direkt reproduziert wurden

abgeschlossene, stagnierende Luftschicht von 2·5 cm bis 3·0 cm Höhe zu stehen kommt.

Das Gefriergefäss wird durch einen weichen (grauen) Gummikork bester Qualität verschlossen, dessen drei, auf einem Durchmesser liegenden Öffnungen das Thermometer T, das Rührwerk R und die zum Ein-

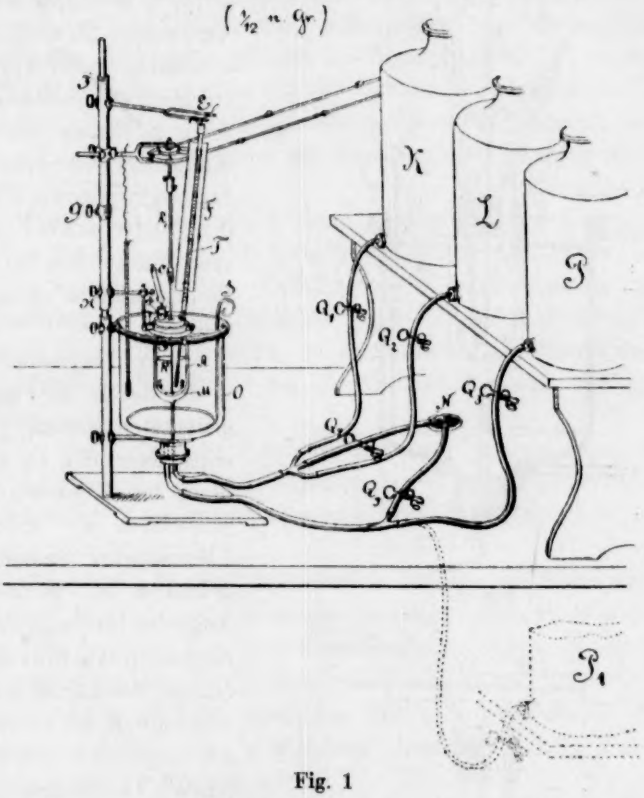


Fig. 1

tragen der Substanz sowie zum Einleiten des Gefrierens dienende Röhre B durchsetzen.

Das aus Platin gefertigte Rührwerk ist derartig konstruiert, dass durch seine Wirkung die Flüssigkeit in einer ansteigend-wirbelnden Bewegung erhalten wird; bei C wird es mit der durch Riementrieb bewegten Axe R_1 in Verbindung gebracht und beträgt seine aufs genaueste regulierbare Umdrehungsgeschwindigkeit bei den Versuchen 200 bis 300 Touren pro Minute.[1])

[1]) Im hiesigen elektrochemischen Laboratorium ist an jedem Arbeitsplatz

Durch Anbringen der zur Führung des Rührwerks dienenden Platinhülse *D*, in welcher letzteres sich mit geringer Reibung bewegt, wurde ein vollkommener Abschluss der im Inneren des Gefriergefässes sich befindlichen Luftschicht erzielt; bei Anstellung von Dauerversuchen mit Benzol- und Eisessiglösungen zeigte es sich, dass sowohl das Verdunsten als auch die Wasseranziehung im Apparat auf ein Minimum reduziert waren. So z. B. betrug das normale Sinken des Gefrierpunktes der Eisessiglösungen pro 24 Stunden 0·010° bis 0·015°, während ein solches bei Benzollösungen kaum zu konstatieren war.

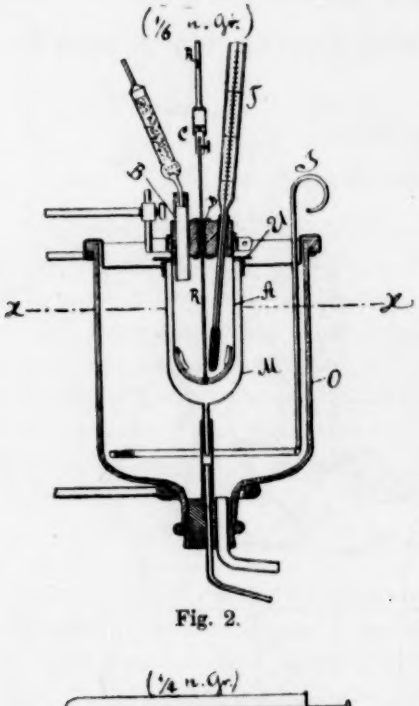


Fig. 2.

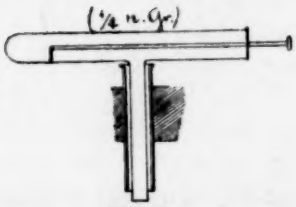


Fig. 3.

Das Thermometer wird in der durch die Figuren angedeuteten Stellung[1]) mittelst einer federnden Drahtverbindung bei *E* fixiert; ein Papierschirm *F*, welcher am Thermometer abnehmbar angebracht ist, verdeckt dem Auge des Beobachters den ermüdenden Anblick der rotierenden Metallteile der Rührvorrichtung. Ich bediente mich des trefflichen Beckmannschen[2]) Thermometers, dessen vorzügliche Eigenschaften ich öfters zu erproben Gelegenheit hatte.

Es erscheint zweckmässig, sämtliche bisher beschriebenen Teile des

---

eine vertikale Rührwelle mit verstellbarer Riemenwelle angebracht; von einem Punkt aus werden sämtliche Wellen mittelst eines kleinen Doppelkolbenwassermotors gleichzeitig in Bewegung gesetzt.

[1]) Das Quecksilbergefäss des Thermometers darf selbstredend die Axe des Rührwerks nicht berühren, sondern muss um etwa 2 mm von ihr abstehen.

[2]) Diese Zeitschr. 2, 644.

Apparates mit einer längs der Stativstange verschiebbaren und bei *G* festzustellenden Hülse *HI* in Verbindung zu setzen, weil dadurch ermöglicht wird, sie alle gleichzeitig auf und ab zu bewegen.

Dem Beispiele Beckmanns[1]) folgend, wurde um das Gefriergefäss in einem Abstand von 4 bis 5 mm[2]) ein weiteres Gefäss *M* (Wandstärke 1·5 mm) angebracht, welches jedoch nicht nur als Luftmantel dienen sollte, sondern auch dazu bestimmt war, vorübergehend ein rasches Abkühlen bezw. Erwärmen des Gefriergefässes im Apparat selbst zu ermöglichen. Zu diesem Behufe kann es einerseits mit den erhöht aufgestellten Flaschen *K* und *L* (je 5 l Inhalt), welche passend temperiertes Wasser (oder Salzlösungen) enthalten, andererseits mit der Wasserableitung *N* in Verbindung gebracht werden.

Das Mantelgefäss ist mittelst einer mit vier Lappen versehenen Fassung in das zur Aufnahme der Kühlflüssigkeit bezw. Kältemischung bestimmte starkwandige Gefäss *O* (2·5 l Inhalt) eingehängt; es wird mit einem Flachring *U* aus Blei, welcher zugleich zum Zentrieren des Gefriergefässes dient, lose bedeckt, so dass die in den Mantelraum von unten einströmende Flüssigkeit am oberen Rand desselben frei in *O* ablaufen kann.

Das mit der Heberflasche *P* bezw. mit der Wasserableitung *N* durch weite Gummischläuche in Verbindung stehende Gefäss *O* ist mit einem einfachen Rührer *G* versehen und erhält beim Arbeiten mit Wasser und Benzol eine Filzumhüllung.

Zum Absperren der Gummischläuche dürften sich wohl am besten die von mir[3]) in Vorschlag gebrachten einfachen Quetschhähne eignen.

Für die Erzeugung von konstanten Erschütterungen, welche für den regelmässigen Gang des Thermometers bekanntlich von grosser Wichtigkeit sind, wurde dadurch im reichlichen Masse Sorge getragen, dass die Riemenschnur mit mehreren, in gleichem Abstand liegenden Hanfknoten (Gummiwülsten etc.) versehen wurde.

Zur Einführung von festen Körpern in den Apparat bediente ich mich mit Vorteil der in Fig. 3 abgebildeten und wohl ohne weiteres verständlichen Vorrichtung, die, wenn ich nicht irre, bei kalorimetrischen Messungen gelegentlich gebraucht wurde; ein solches Wägeröhrchen fertigt man sich am besten aus einer dünnwandigen Eprouvette, sein Gewicht beträgt nebst Schaufelstab kaum 15 g.

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 639; Berl. Ber. **21**, 769.

[2]) Im unteren Teil jedoch 10 mm.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Ch. **24**, 399.

Zur Einführung von flüssigen Körpern bedient man sich am besten der von Beckmann[1]) vorgeschlagenen Pipette mit passend ausgebogenem und verlängertem Ausflussrohre.[2])

Die Ausführung einer kryoskopischen Bestimmung mit dem beschriebenen Apparat ist nun, zunächst für Eisessiglösungen gedacht, folgende.

Nach der Beschickung[3]) mit 100 g Eisessig, montiert man das mit dem Chlorcalciumrohr verschlossene Gefriergefäss in der durch Fig. 1 angedeuteten Weise, setzt das Rührwerk sofort in Thätigkeit und sorgt für die Abkühlung.

Zu diesem Behufe füllt man *O* mit dem vorher in *P* bereiteten Kühlwasser, dessen Temperatur 5° bis 6° unter dem Gefrierpunkt der zu untersuchenden Eisessiglösungen liegt und füllt (aus *L*) gleichzeitig den Mantelraum mit Wasser, dessen Temperatur dem genannten Punkte thunlich nahe liegt; auf diese Weise lässt man die Abkühlung bis in die Nähe des Gefrierpunktes rasch vor sich gehen.

Alsdann entleert man das Mantelgefäss bei Q_4, kühlt durch die Luftschicht langsam weiter ab und leitet zu geeigneter Zeit das Gefrieren durch Eintragen einer minimalen Menge des gefrorenen Lösungsmittels ein.

In seiner Arbeit spricht Beckmann[4]) mit Recht von den fast unüberwindlichen Schwierigkeiten, mit welchen die letztgenannte Operation zumal im Hochsommer verbunden ist, Schwierigkeiten, welche ihn veranlassten, das Eintragen von Krystallen des Lösungsmittels überhaupt zu vermeiden resp. durch einen geschickten Kunstgriff zu ersetzen.

Die Einleitung des Gefrierens durch Eintragen von fertigen Eiskrystallen lässt sich indes mit grösster Leichtigkeit bewerkstelligen, wenn man einen Tropfen des betreffenden Lösungsmittels in einer dünnwandigen Kapillare ausfrieren lässt, zu welchem Zweck man sie in ein von aussen

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 643.

[2]) Ich erwähne, dass die beschriebenen Apparate, mit Ausnahme des Beckmannschen Thermometers, welches bekanntlich von Götze in Leipzig in exaktester Ausführung geliefert wird, durch das physikalisch-mechanische Institut von Böhm & Wiedemann in München zu beziehen sind.

[3]) Will man dabei jede Wasseranziehung vermeiden, so bringt man das verschlossene, mit Rührwerk und Thermometer versehene Gefriergefäss auf die Wage und beschickt es durch *B* mittelst eines mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Kugeltrichters.

[4]) Diese Zeitschr. **2**, 640.

stark abgekühltes enges Proberohr steckt bezw. daselbst bis zum Gebrauch aufbewahrt.

Unter diesen Umständen taut das eingeschlossene Eis nur langsam auf und kann das Gefrieren der Lösung mit aller Ruhe im gewünschten Augenblick durch kurzes Eintauchen der Kapillare eingeleitet werden.

Nach eingeleitetem Gefrieren beschleunigt man die Bewegung der Rührvorrichtung und beobachtet wie gewöhnlich den höchsten Stand des ansteigenden Quecksilberfadens, welcher als Gefriertemperatur notiert wird.

Man lässt nun das Rührwerk mit der ursprünglichen Geschwindigkeit arbeiten, führt die Kühlflüssigkeit in die auf P_1 gebrachte Flasche P über und bewirkt das Auftauen des ausgefrorenen Anteiles des Lösungsmittels, indem man in den Mantelraum (aus K) passend temperiertes Wasser fliessen lässt; dabei muss selbstredend Q_3 geschlossen, Q_4 geöffnet werden.

Sobald das Thermometer zu steigen beginnt, verdrängt man das warme Wasser durch kälteres (aus L), schliesst bei Q_4, lässt die Kühlflüssigkeit in O einströmen und schreitet zur nächsten Bestimmung des Gefrierpunktes.

Das Eintragen der Substanz geschieht am zweckmässigsten vor dem Auftauen, die Wägung während dieser Operation.

Bei Anwendung von Wasser und Benzol als Lösungsmittel werden die Beobachtungen entsprechend ausgeführt; die bei der Arbeit zu treffenden Änderungen bestehen darin, dass man K und L mit Kochsalzlösungen, P mit einer Kältemischung und O mit einer passenden Quantität von Eisbrocken füllt. Auch hier sind die angegebenen Temperaturunterschiede in den einzelnen Teilen des Apparates einzuhalten, was bei der getroffenen Disposition, wie man sieht, keinerlei Schwierigkeiten bieten kann.

Arbeitet man unter den angegebenen Bedingungen, so ist die Möglichkeit einer Überkühlung so gut wie ausgeschlossen; bei Anwendung von Benzollösungen beträgt sie kaum 0·05°, bei Anwendung von Wasser und Eisessig beträgt sie gewöhnlich 0·1° bis 0·2°, selten 0·25°.

Das sich nur in geringen Mengen abscheidende, fein zerteilte Eis ist durch die heftige Bewegung des Rührwerks fortwährend im Schweben gehalten; eine schwache Krustenabscheidung findet zuweilen nur am Rande der Flüssigkeit statt. Das von Beckmann[1]) angewendete Eintragen von

---

[1]) Diese Zeitschr. 2, 640.

Platinschnitzeln kann zur Sicherheit angewendet werden, es ist jedoch nicht absolut notwendig und beim Auflösen von schwerlöslichen pulverförmigen Körpern insofern hinderlich, als die unter den Platinschnitzeln liegenden Teilchen sich mehr oder weniger der Lösung entziehen.

Da die Erscheinungen innerhalb des Gefriergefässes jeder Zeit mit dem Auge beobachtet werden können (selbst bei Anwendung von Kältemischungen mit zerstossenem Eis nach dem Entfernen der ersteren), so ist ein Herausheben des Gefriergefässes aus dem Apparat nur dann notwendig, wenn man dazu besondere Veranlassung hat, so z. B. um sich von der vollständigen Lösung der Substanz in gefärbten Flüssigkeiten zu überzeugen etc.

Durch viele Versuche gelangte ich zu der Überzeugung, dass man schon mit Depressionen von 0·03, bei gleichmässiger Anstellung der Beobachtungen, sehr gut brauchbare Resultate erhalten kann; man thut überhaupt gut, jede Versuchsreihe mit der Beobachtung möglichst geringer Depressionen, also unter Anwendung möglichst schwacher Konzentrationen einzuleiten, weil ja von diesen theoretisch die richtigsten Resultate zu erwarten sind.[1])

Ferner ist zu empfehlen, durch Dauerversuche das „normale" Sinken des Gefrierpunktes der Lösungen im Apparat festzustellen, um diese dann bei der Kontrolle der Änderungen des Gefrierpunktes der Lösungen bei längerem Stehen zu benützen;[2]) letztere soll jedesmal geschehen, wenn die Möglichkeit einer chemischen Veränderung der Lösung nicht sicher ausgeschlossen ist.

Die Ausführung jeder Einzelbeobachtung beansprucht, Wägungen eingeschlossen, ca. 12 bis 15 Minuten; der bestimmte Gefrierpunkt wird durch eine wiederholte Beobachtung auf seine Konstanz geprüft.

Bei der zweiten Beobachtung wird das Gefrieren genau in dem Augenblick eingeleitet, wo das Thermometer die bei der ersten Beobachtung notierte Gefriertemperatur erreicht hat; die Differenzen zwischen den Einzelablesungen betragen 0·001° bis 0·002°, selten darüber; die letzte Ablesung wird, als richtigere, jedesmal als „definitiver" Gefrierpunkt notiert.

Es sei noch erwähnt, dass eine sorgfältige Prüfung der zweiten (auf dem Überwiegen der latenten Schmelzwärme gegenüber der spezifischen Wärme beruhende), von Hentschel[3]) benützten Methode zur Bestimmung

---

[1]) Vergl. Beckmann, diese Zeitschr. 2, 718; Verfasser, diese Zeitschr. 3, 351, 476.

[2]) Vergl. Verfasser, ebenda.

[3]) Diese Zeitschr. 2, 307.

des Gefrierpunktes nicht besonders günstige Resultate ergab; die Resultate sind nicht unabhängig von der nach dem Eintragen der Substanz zurückbleibenden Eismenge, welch letztere sich natürlich im voraus nicht bemessen lässt.

Ich glaube mit Recht behaupten zu können, dass die Handhabung des beschriebenen, auf den ersten Blick vielleicht etwas kompliziert erscheinenden Apparates nach einiger Übung zum mindesten sich ebenso leicht bewerkstelligen lässt, als die der bisher in der Praxis der Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode verwendeten Vorrichtungen.

Es schien mir nicht überflüssig, über den Einfluss der Überkühlung auf die Werte der Molekulardepressionen unter verschiedenen Bedingungen genaue Beobachtungen anzustellen. Über diese zur Zeit noch nicht abgeschlossenen Versuche werde ich mir erlauben in der Folge zu berichten.

München, Chem. Lab. d. Kgl. technischen Hochschule, d. 20. Mai 1889.

Über das elektromotorische Verhalten von Platin in Überschwefelsäure und über die galvanische Polarisation bei der Bildung derselben.

Von

Franz Richarz.

I.

Einleitung.

Wiederholt ist von Physikern und Chemikern die Frage aufgeworfen worden, in welcher Weise bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure durch die Bildung von Ozon, Überschwefelsäure $S_2O_8H_2$ und Wasserstoffsuperoxyd die elektromotorische Gegenkraft der Polarisation beeinflusst werde.[1]) Diese Frage hat eine Beantwortung bis jetzt noch nicht gefunden. Die genannten Superoxyde werden bei einer an der Anode grossen Stromdichtigkeit gebildet, wobei auch noch andere Bedingungen erfüllt sein müssen.[2]) Die grosse Stromdichtigkeit an der Anode bereitet nun für direkte Messungen der galvanischen Polarisation ganz besondere Schwierigkeiten, welche sich indessen durch geeignete Methoden überwinden lassen. Hierauf soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

Allgemein lässt sich aber auch auf indirektem Wege eine Vorstellung über die galvanische Polarisation in einer Zersetzungszelle gewinnen, wenn man den in ihr stattfindenden elektrolytischen Vorgang als umkehrbar betrachten und diese Umkehrung in einem galvanischen Elemente wirklich ausführen kann. Bei einer solchen Umkehrung lassen sich die von Herrn H. v. Helmholtz entwickelten Überlegungen[3]) anwenden, aus denen zu schliessen ist, dass die galvanische Polarisation jener Zersetzungszelle gleich sein muss der elektromotorischen Kraft des galvanischen Elementes,

[1]) Z. B. Berthelot, Compt. rend. **86**, 75, 1878 und Ann. d. chim. et d. phys. (5) **14**, 360. 1878. — H. v. Helmholtz, Wied. Ann. **11**, 752. 1880. Monatsber. d. Berl. Akad. v. 11. März. 1880. Wissensch. Abhndl. I. S. 915.

[2]) F. Richarz, Wied. Ann. **24**, 183. 1885 und **31**, 912. 1887.

[3]) H. v. Helmholtz, Sitzungsber. d. Berl. Akad. v. 2. Febr. 1882. Wissenschaftliche Abhndl. II. S. 958.

in welchem der Prozess der umgekehrte ist. Bei der sogenannten Wasserzersetzung hört nun die Umkehrbarkeit mit der Entwickelung von Gasblasen an den Elektroden auf.[1]) Die Elektrolyse verdünnter Säuren kann aber unter Umständen auch ohne Entwickelung von Gasblasen stattfinden, einerseits, wenn bei verschwindend kleiner Stromstärke die entwickelten Gase in der Flüssigkeit gelöst bleiben, andererseits, wenn flüssige Produkte der Elektrolyse auftreten, wie z. B. die Überschwefelsäure.

Man nehme zunächst einmal an, die Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure zwischen Platinelektroden geschehe so, dass an der Anode ausschliesslich Überschwefelsäurehydrat $S_2O_8H_2$ gebildet werde, während an der Kathode Wasserstoff entwickelt wird; also nach der Formel:

$$2\,SO_4H_2\,\text{aq.} = S_2O_8H_2\,\text{aq.} + H_2.$$

Wenn die Bildung der Überschwefelsäure bei kleiner Stromstärke stattfinden könnte und der Wasserstoff in der Flüssigkeit gelöst bleibt, so würde man diesen Prozess als umkehrbar betrachten können, und eine Umkehr würde verwirklicht werden in einem Elemente, zusammengesetzt aus einer Platinelektrode in Überschwefelsäure gegenüber einer anderen in Schwefelsäure, welche Wasserstoff in Lösung enthält. Unter den angegebenen Bedingungen würde also die Polarisation bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure gleich sein der elektromotorischen Kraft des bezeichneten Elementes. Betrachtet man weiterhin die Polarisation der einzelnen Elektroden gesondert, indem man sich eine dritte, bei der Elektrolyse unbenutzte Platinplatte in die Säure getaucht denkt, so entspricht die Polarisation der Kathode allein der elektromotorischen Kraft der mit Wasserstoff bedeckten Kathode gegen die dritte unbenutzte Platinplatte; die Polarisation der Anode allein entspricht der elektromotorischen Kraft der in Überschwefelsäure befindlichen Anode gegen dieselbe dritte Platinplatte, oder einem Elemente Platin/Überschwefelsäure/Schwefelsäure/Platin. Ein solches Element kann man aber thatsächlich herstellen und seine elektromotorische Kraft bestimmen.

Die Bildung von Überschwefelsäure an der Anode allein betrachtet, ohne Rücksicht auf den Prozess an der Kathode, entspricht in ihrem Resultat der Oxydation von Schwefelsäure, also der Gleichung:

$$2\,SO_4H_2\,\text{aq.} + O = S_2O_8H_2\,\text{aq.}$$

Die Umkehrung dieses Prozesses müsste nach dem obigen geschehen in einem Elemente Platin_1/Schwefelsäure/Überschwefelsäure/Platin_2. In der That, wenn in demselben der Strom vom Platin_1 zum Platin_2 geht, so

[1]) Vergl. L. Boltzmann, Sitzungsber. d. Wien. Akad. v. 5. Mai 1886.

wird man vermuten können, dass an letzterem die Überschwefelsäure zu Schwefelsäure und Wasser reduziert, am Platin, Sauerstoff entwickelt wird, so dass der resultierende Prozess wäre:

$$S_2O_8H_2 \text{ aq.} = 2\,SO_4H_2 \text{ aq.} + O,$$

also umgekehrt, wie bei der Bildung der Überschwefelsäure an der Anode. Dass in den genannten Elementen dieser Prozess wirklich stattfindet und welche elektromotorische Kraft demselben entspricht, wird aus den im folgenden beschriebenen Versuchen sich ergeben.

II.

Versuche.

1. Um die elektromotorische Kraft von Platin in Überschwefelsäure gegen Platin in Schwefelsäure zu bestimmen, habe ich zunächst direkt an solchen Elementen Messungen gemacht; sodann an Elementen

$$Hg|Hg_2SO_4|SO_4H_2 \text{ aq.}|S_2O_8H_2 \text{ aq.}|Pt$$

und

$$Zn|SO_4H_2 \text{ aq.}|S_2O_8H_2 \text{ aq.}|Pt$$

und deren elektromotorische Kraft verglichen mit derjenigen der Elemente:

$$Hg|Hg_2SO_4|SO_4H_2 \text{ aq.}|Pt \text{ und } Zn|SO_4H_2 \text{ aq.}|Pt.$$

Es war zu erwarten, dass der Strom der Elemente stets so gerichtet sei, dass die Überschwefelsäure reduziert wird; in der That war in allen Fällen das Platin in Überschwefelsäure das negative Metall.

Die Bestimmung der elektromotorischen Kräfte geschah vermittelst der Kompensationsmethode nach Herrn E. du Bois-Reymond, so dass in allen Fällen der Einfluss einer etwaigen Polarisation ausgeschlossen war. Als Einheit der elektromotorischen Kraft diente diejenige eines sogenannten hohen Daniell.[1]) Die Überschwefelsäure enthaltende Flüssigkeit, welche zu jedem Versuche frisch bereitet werden musste, habe ich mir stets hergestellt durch Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure in einer von kleingestossenem Eise umgebenen Zersetzungszelle von der Art, wie ich sie zu meinen früheren Versuchen benutzte. Ich verwendete circa 40-prozentige Säure, bei welcher cet. par. am meisten Überschwefelsäure, aber kein Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, und leitete durch dieselbe den Strom von 8 Bunsenschen Elementen während etwa 10 Stunden. Ich erhielt dann eine Flüssigkeit, die den grössten Gehalt an Überschwefelsäure hatte, welchen ich überhaupt erreichen konnte; sie enthielt

[1]) Beschreibung bei Nahrwold, Wied. Ann. 5, 467. 1878. Wied. Elektr. I. S. 762.

immer etwa 20 mg disponiblen Sauerstoff in 1 ccm Flüssigkeit. Herr Berthelot gelangte äussersten Falles zu einem Titer von 11·2 mg disponiblen Sauerstoffs auf 1 ccm der Flüssigkeit.[1]) Die in den Versuchselementen verwendete Schwefelsäure war immer von derselben Konzentration (circa 40%), wie diejenige, welche durch Elektrolyse zum Teil zu Überschwefelsäure oxydiert worden war.

2. Zunächst untersuchte ich unmittelbar die elektromotorische Kraft von Elementen: Platin, Schwefelsäure, Überschwefelsäure, Platin. Die als Elektroden benutzten Platinbleche waren aus ein und demselben grösseren Stücke herausgeschnitten. Vor jedem Versuche wurden dieselben in der Flamme eines Bunsenschen Brenners ausgeglüht und solange durch einen kurzen Draht verbunden in verdünnter Schwefelsäure gegeneinander gestellt, bis sie keine Potentialdifferenz mehr unter sich zeigten. Die Elemente waren teils so zusammengesetzt, dass die beiden Flüssigkeiten sich in Reagenzgläsern befanden, die durch ein enges Heberrohr verbunden waren, teils waren die Flüssigkeiten durch einen porösen Thoncylinder von einander getrennt. Beiderlei Elemente gaben im Wesentlichen gleiche Resultate. Unmittelbar nach dem Eintauchen der Platinbleche war die elektromotorische Kraft der Zellen etwa 0·3 Daniell; dieselbe wuchs dann bis zu einem Maximum von etwa 0·4 Daniell, welches Maximum in verschiedenen Fällen in Zeit von 20 Minuten bis zu 5 Viertelstunden erreicht wurde; darauf nahm dieselbe zuerst schnell, dann immer langsamer ab und war in allen Fällen nach 24 Stunden höchstens noch 0·05 Daniell. Wurden dann die Platinbleche herausgenommen, abgespült und getrocknet, und in verdünnter Schwefelsäure einem dritten Platinbleche gegenüber gestellt, gegen welches sie vor der Benutzung keine Potentialdifferenz hatten, so erwiesen sich die beiden benutzten Elektroden als negativ gegen die dritte; die Differenz betrug in verschiedenen Fällen 0·2 bis 0·35 Daniell und nahm ziemlich schnell ab. Das anfängliche Wachsen der elektromotorischen Kraft zeigte sich auch bei den anderen, noch zu besprechenden Elementen, bei welchen Quecksilber oder Zink in Schwefelsäure als positive Elektrode diente. Man kann sich dieses Verhalten leicht durch die Annahme erklären, dass auf dem Platin durch die Berührung mit Überschwefelsäure eine oberflächliche Veränderung erzeugt wird, zu deren Bildung einige Zeit erforderlich ist, welche man sich als eine Verdichtung oder Occlusion des Sauerstoffs in der Platinoberfläche, oder auch als eine dünne Oxydschicht denken kann. Eine ganz ähnliche Veränderung würde diejenige sein, welche ich für alle Platinelektroden nach-

[1]) Berthelot, Compt. rend. **90**, 269. 1880.

gewiesen habe, an denen elektrolytisch Sauerstoff entwickelt worden ist, und durch welche die elektrolytische Bildung von Überschwefelsäure beeinträchtigt wird.[1]) Den letzteren Erfolg würde ja die durch Occlusion oder Oxydation hervorgebrachte Auflockerung der Oberfläche vermöge der dadurch verminderten Stromdichtigkeit verursachen. Aus einer derartigen Occlusion von Sauerstoff oder Oxydation würde sich auch die anfängliche Steigerung der elektromotorischen Kraft der Überschwefelsäureelemente erklären. Steht nun aber dem Platinbleche in Überschwefelsäure ein ebensolches in Schwefelsäure gegenüber, so wird das letztere den in der Flüssigkeit gelösten atmosphärischen Sauerstoff nach und nach auf sich verdichten und dadurch elektronegativer werden.[2]) Ausserdem aber wird auch die Überschwefelsäure in einiger Zeit zu der anderen Platinelektrode hinüberdiffundieren und auch auf diese erregend wirken. Dadurch erklärt sich, dass die elektromotorische Kraft von Elementen $Pt|SO_4H_2$ aq.$/S_2O_8H_2$ aq.$/Pt$ nach Überschreiten eines Maximums bald sehr klein wird, und dass nach dem Herausnehmen aus den Elementen sich beide benutzte Platten negativ zeigen gegen eine unbenutzte. Analoge Elemente mit Elektroden von Gold, welches nach Herrn Berthelot zwar von elektrolytischem Sauerstoff in statu nascendi, nicht aber von fertiger Überschwefelsäure angegriffen wird,[3]) gaben ganz dieselben Resultate. Nach dem Gesagten ist ersichtlich, dass solche Elemente, welche Platin in Schwefelsäure und in Überschwefelsäure enthielten, wegen ihrer Veränderlichkeit zur Messung des elektromotorischen Verhaltens von Pt gegen $S_2O_8H_2$ unbrauchbar waren. Es mussten daher Messungen an Ketten gemacht werden, in denen die erwähnten Veränderungen des als positive Elektrode dienenden Metalls ausgeschlossen waren, und dies konnte dadurch geschehen, dass dieselbe durch irgend eine Zusammenstellung unpolarisierbar gemacht wurde.

3. Bei einer Anzahl von Versuchen habe ich daher als positive Elektrode des Elementes Quecksilber benutzt, welches mit einer Schicht pulverförmigen Merkurosulfats bedeckt war. Darüber wurde verdünnte Schwefelsäure gegossen; das Ganze befand sich in einem niedrigen cylindrischen Gefässe, welches durch einen kurzen, dünnen Heber mit einem Reagenzglas verbunden war, in dem sich Überschwefelsäure und die Platinelektrode befand. Ein in eine Glasröhre eingeschmolzener Platindraht bewirkte die Zuleitung zum Quecksilber. Die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes war unmittelbar nach dem Eintauchen des

[1]) F. Richarz, Wied. Ann. **24**, 190. 1885.
[2]) Vgl. G. Wiedemann, Elektr. **2**, 836 ff.
[3]) Berthelot, Compt. rend. **89**, 683. 1879.

ausgeglühten Platinblechs 0·67 bis 0·70 Daniell; sie nahm zunächst zu und hatte nach einigen Stunden ihren grössten Wert: 0·753 Daniell; weiterhin nahm sie sehr langsam wieder ab und betrug nach drei Tagen noch 0·650 Daniell. Ich habe auch die Polarisierbarkeit eines solchen Elementes untersucht. Die elektromotorische Kraft vor dem Stromschluss war 0·650 Daniell. Der innere Widerstand betrug 4 bis 5 Siemens-Einheiten und hatte seinen Hauptsitz in dem engen Heber. Das Element wurde ohne weiteren Widerstand 5 Minuten lang in sich geschlossen; unmittelbar nach dem Öffnen war die elektromotorische Kraft 0·614 und 15 Minuten später war sie wieder konstant = 0·654. Es ergab sich also eine geringe Zunahme der elektromotorischen Kraft infolge der ersten Schliessung, nachdem die Polarisation wieder verschwunden war.[1]) Wurde das Element $1^1/_2$ Stunden durch einen Widerstand von 100 Siemens-Einheiten geschlossen, und war die elektromotorische Kraft vor Stromschluss 0·652 Dan., so war sie unmittelbar nach dem Öffnen 0·558 Dan. und $4^1/_2$ Stunden nach dem Öffnen = 0·647 Dan. Das Element erwies sich also als sehr widerstandsfähig gegen Polarisation, d. h. infolge der Anwesenheit der Überschwefelsäure wird Wasserstoff am Platin fast gar nicht entwickelt.

Zum Vergleiche wurden Messungen an ganz gleichen Elementen angestellt, in welchen die Überschwefelsäure durch Schwefelsäure von der stets benutzten Verdünnung ersetzt war. Die elektromotorische Kraft solcher Zellen $Hg|Hg_2SO_4|H_2SO_4|Pt$ fand ich unmittelbar nach dem Zusammensetzen im Mittel gleich 0·09 Daniell; darauf fand Anwachsen derselben mehrere Tage hindurch bis zu 0·2 Daniell statt, welches wieder durch allmähliche Kondensation des in der Schwefelsäure gelösten atmosphärischen Sauerstoffs auf der Platinplatte verursacht war. Ältere Messungen der elektromotorischen Kraft von Elementen $Hg|H_2SO_4$ aq.$|Pt$ haben Werte von 0·10 bis 0·23 Daniell ergeben.[2])

4. Ferner habe ich mir Elemente: amalgamiertes Zink in verdünnter Schwefelsäure gegen Platin in Überschwefelsäure mit einem porösen Thoncylinder, ganz ähnlich einem kleinen, ca. 5 cm hohen Groveschen Becher zusammengesetzt. Wasserstoffentwickelung an dem jedenfalls nicht ganz reinen Zink war auch durch starke Amalgamierung bei dem ziemlich grossen Gehalte (40%) der Schwefelsäure nicht ganz zu verhindern; die entwickelten Wasserstoffblasen machten die Konstruktion eines solchen

[1]) Etwas Ähnliches hat Herr Fromme gefunden für verschiedene Elemente mit Platin als negativer Elektrode. Wied. Ann. 8, 326. 1878. Wied. Elektr. I. S. 793 u. 794.

[2]) Wiedemann, Elektr. I. S. 659, 664 u. 665.

Elementes mit einem Heber schwierig, indem sie die Flüssigkeit aus demselben verdrängten. Die elektromotorische Kraft zeigte einen ganz ähnlichen Verlauf, wie bei den Quecksilberelementen; sie betrug unmittelbar nach dem Zusammensetzen 1·75 bis 1·8 Daniell, nahm schnell zu und hatte nach 2 Stunden ihren Maximalwert 1·99 Daniell erreicht. In den zwei folgenden Tagen fiel sie nur bis auf 1·98 Daniell. Der innere Widerstand eines solchen Elementes betrug etwa 1 Siemens-Einheit. Nachdem das Element $^1/_2$ Minute lang durch einen kurzen Draht geschlossen war, wobei am Platinblech starke Wasserstoffentwickelung eintrat, war doch schon 4 Minuten später die elektromotorische Kraft wieder konstant und zwar gleich 2·06 Daniell, also etwas grösser als vor der ersten Stromschliessung, ganz analog der Beobachtung an der Zelle mit Quecksilber als positiver Elektrode. Dann wurde das Element 10 Minuten lang durch 20 Siemens-Einheiten geschlossen; unmittelbar nach dem Öffnen war die elektromotorische Kraft = 1·89 Daniell; 10 Minuten später = 2·01 Daniell, und nach einer halben Stunde wieder konstant = 2·04 Daniell. Auch hier wird also nur durch sehr starke Ströme eine Wasserstoffpolarisation des Platins hervorgebracht, und diese dann sehr schnell und vollkommen durch die Überschwefelsäure vernichtet.

Über die elektromotorische Kraft des Vergleichselementes $Zn|SO_4H_2$ aq.$|Pt$, des Smeeschen Elementes, liegt eine grosse Anzahl älterer Messungen vor; die verschiedenen Angaben variieren von 1·31 bis 1·54 Daniell.[1]) Ein solches Element, aus dem von mir auch sonst benutzten Material zusammengesetzt, hatte eine elektromotorische Kraft unmittelbar nach dem Eintauchen der frisch in der Flamme ausgeglühten Platinplatte 1·39 Daniell; infolge der Verdichtung von Sauerstoff nahm sie dann sehr langsam zu bis auf 1·47 Daniell. Durch die Inkonstanz dieser Elemente veranlasst, habe ich einige Versuche gemacht, um zu ermitteln, ob man durch eine bestimmte Vorbehandlung des Platins nicht wenigstens immer unmittelbar nach dem Eintauchen des Platins in die Schwefelsäure dieselben Werte der elektromotorischen Kraft erhalten kann. Ausglühen des Platins in der Flamme leistet dies nicht; man erhält Werte, die um 0·1 Daniell verschieden sind. Dagegen zeigte ein und derselbe Platindraht, galvanisch unter gleichen Bedingungen ausgeglüht, immer nahe denselben Wert für die elektromotorische Kraft unmittelbar nach dem Eintauchen in die Säure. Verschiedene Platindrähte gaben aber auch dann untereinander verschiedene Werte. In verschiedenen Gasen galvanisch ausgeglüht, zeigte ein und derselbe Draht sehr verschiedene Werte; nach

[1]) Wiedemann, Elektr. I. S. 659, 663, 664, 708.

dem Ausglühen in Wasserstoff bei der Benutzung im Smeeschen Elemente um 0·1 bis 0·2 Daniell kleinere Werte, als nach dem Ausglühen in Luft. Die Werte, die derselbe Draht nach dem Ausglühen in der Flamme gab, lagen zwischen den Werten nach dem galvanischen Ausglühen in Luft und in Wasserstoff. Die Resultate erklären sich unmittelbar aus der bekannten, von Graham gemachten Entdeckung, dass Platin beim Erhitzen Gase absorbiert und nach dem Erkalten festhält.[1]) Auf die Stärke dieser Absorption haben aber offenbar geringe Verschiedenheiten des Platins erheblichen Einfluss.

5. Wir haben nun also für die verschiedenen elektromotorischen Kräfte folgende Werte gewonnen:

$$Hg|Hg_2SO_4|SO_4H_2\,\text{aq.}|S_2O_8H_2\,\text{aq.}|Pt = 0{\cdot}75\ \text{Daniell.}$$

$$Hg|Hg_2SO_4|SO_4H_2\,\text{aq.}|Pt = 0{\cdot}09 \text{ bis } 0{\cdot}23\ \text{Daniell.}$$

Daraus folgt $Pt|SO_4H_2\,\text{aq.}|S_2O_8H_2\,\text{aq.}|Pt = 0{\cdot}52 \text{ bis } 0{\cdot}66$ Daniell.

Ferner:

$$Zn|SO_4H_2\,\text{aq.}|S_2O_8H_2\,\text{aq.}|Pt = 2{\cdot}06\ \text{Daniell.}$$

$$Zn|SO_4H_2\,\text{aq.}|Pt = 1{\cdot}31 \text{ bis } 1{\cdot}54\ \text{Daniell.}$$

Daraus folgt $Pt|SO_4H_2\,\text{aq.}|S_2O_8H_2\,\text{aq.}|Pt = 0{\cdot}52 \text{ bis } 0{\cdot}75$ Daniell.

Als Mittel aller extremen Werte würde sich ergeben:

$$Pt|SO_4H_2\,\text{aq.}|S_2O_8H_2\,\text{aq.}|Pt = 0{\cdot}61\ \text{Daniell.}$$

III.

Schlussfolgerungen.

a) Über die galvanische Polarisation.

Nach den Versuchen über die Polarisierbarkeit der Elemente mit Überschwefelsäure wird man anzunehmen haben, dass beim Durchgange eines Stromes von sehr geringer Dichtigkeit durch ein Element $Platin_1$/verd. Schwefelsäure/verd. Überschwefelsäure/$Platin_2$ an der negativen Elektrode, $Platin_2$, kein Wasserstoff erscheint, sondern Überschwefelsäure zu Schwefelsäure und Wasser reduziert wird. Die Reduktion der Überschwefelsäure an Kathoden von Zersetzungszellen habe ich auch bereits früher direkt nachgewiesen.[2]) An der positiven Elektrode, $Platin_1$, der obigen Elemente wird dagegen Sauerstoff entwickelt. Der Prozess würde also wirklich, wie auf Seite 20, oben, angenommen wurde, sein:

---

[1]) Graham, Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl.-Bd. **5**, 1. 1866; Suppl.-Bd. **6**, 284. 1868.

[2]) F. Richarz, Wied. Ann. **24**, 193. 1885.

$$S_2O_8H_2\,\text{aq.} = 2\,SO_4H_2\,\text{aq.} + O,$$

also die Umkehrung des Prozesses:

$$2\,SO_4H_2\,\text{aq.} + O = S_2O_8H_2\,\text{aq.},$$

welcher im Resultate der Bildung von Überschwefelsäure an der Anode entspricht. Wenn daher bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure an der Anode nur Überschwefelsäure in umkehrbarer Weise gebildet wird, so ist nach den in der Einleitung angestellten Betrachtungen die Polarisation allein der Anode gleich der elektromotorischen Kraft des Elementes Platin/Schwefelsäure/Überschwefelsäure/Platin, also etwa gleich 0·61 Daniell. Thatsächlich wird nun aber erstens niemals an der Anode ausschliesslich Überschwefelsäure gebildet, sondern unter den günstigsten Umständen in Bezug auf Stromdichtigkeit und Konzentration der Säure erscheint doch höchstens Dreiviertel des gesamten Sauerstoffes in der Form des disponiblen Sauerstoffs der Überschwefelsäure;[1]) zweitens erfolgt die Bildung der letzteren nur bei einer an der Anode grossen Stromdichtigkeit, während die Grundbedingung der obigen Schlussfolge, die Umkehrbarkeit des elektrolytischen Prozesses, eine sehr kleine Stromdichtigkeit erfordert. Die Umkehrbarkeit ist also in Wirklichkeit nicht vorhanden, sondern existiert nur in der Abstraktion; der Prozess in den Überschwefelsäure-Elementen ist nur die Umkehrung eines Prozesses, welcher in einem idealen Falle als der elektrolytische Prozess in der Zersetzungszelle angesehen werden könnte. Unter solchen Umständen muss allgemein die in der Zelle zur Elektrolyse wirklich erforderliche elektromotorische Kraft grösser sein, als die elektromotorische Kraft des Elementes, welches die ideale Umkehrung repräsentiert. Dieser Schluss geht unmittelbar aus Ableitungen von Herrn W. Gibbs[2]) hervor. Durch seine Anwendung auf unseren Fall gelangen wir also zu der Folgerung, dass die Polarisation der Anode bei der Bildung von Überschwefelsäure grösser sein muss, als etwa 0·61 Daniell.

b) Berechnung der Wärmetönungen.

Es sollen nun die gefundenen Werte der elektromotorischen Kraft mit den Wärmetönungen der stattfindenden Prozesse verglichen werden. Gehen wir aus von der idealen, auf Seite 19 angenommenen Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure in Überschwefelsäure und Wasserstoff nach der Formel:

[1]) F. Richarz, Wied. Ann. **24**, 207. 1885.

[2]) W. Gibbs, Third Report of the Electrolysis-Committee of the British Association 1888, S. 5; diese Zeitschr. **3**, 161. 1889.

$$2\,SO_4H_2\,\text{aq.} = S_2O_8H_2\,\text{aq.} + H_2.$$

Bekannt ist durch Herrn Berthelot[1]) die Wärmetönung:

$$[2\,SO_4H_2\,\text{aq.} + O = S_2O_8H_2\,\text{aq.}] = -28{\cdot}3\ \text{Cal.}$$

Hieraus und aus der Bildungswärme des Wassers

$$[H_2 + O = H_2O] = +68{\cdot}4\ \text{Cal.}$$

folgt:

$$[2\,SO_4H_2\,\text{aq.} = S_2O_8H_2\,\text{aq.} + H_2] = -28{\cdot}3 - 68{\cdot}4 = -96{\cdot}7\ \text{Cal.}$$

Das thermoelektrische Äquivalent der chemischen Prozesse im Daniellschen Elemente ist nach Herrn J. Thomsen = 25·1 Cal.; es ergiebt sich also das Äquivalent des Prozesses $2\,SO_4H_2\,\text{aq.} = S_2O_8H_2\,\text{aq.} + H_2$ zu

$$-\frac{96{\cdot}7}{2} : 25{\cdot}1 = -1{\cdot}93\ \text{Daniell.}$$

Nach W. Gibbs,[2]) F. Braun[3]), H. v. Helmholtz[4]) ist im allgemeinen die elektromotorische Kraft eines galvanischen Elementes und die Polarisation einer Zersetzungszelle nicht äquivalent der Wärmetönung der chemischen Prozesse. Hierbei sind aber unter letzterem die resultierenden Vorgänge ohne Unterscheidung von primären und sekundären elektrolytischen Prozessen zu verstehen.[5]) Es würde dem also die Ansicht von Herrn G. Wiedemann nicht widersprechen, dass bei strenger Scheidung von primären und sekundären Vorgängen das Thomsonsche Gesetz gilt, dass das thermoelektrische Äquivalent der elektromotorischen Kraft eines Elementes resp. der Polarisation einer Zelle gleich ist der Wärmetönung der primären Prozesse.[6]) Wenn diese Ansicht sich als richtig erweisen sollte, und wenn die Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure in der oben angegebenen Weise durch einen rein primären Prozess geschehen könnte, so würde ihr eine Polarisation von 1·93 Daniell entsprechen.

Betrachtet man allein die Bildung der Überschwefelsäure an der Anode ohne Rücksicht auf den Prozess an der Kathode, so entspricht dieselbe in ihrem Resultat der Oxydation von Schwefelsäure

$$2\,SO_4H_2\,\text{aq.} + O = S_2O_8H_2\,\text{aq.}$$

und in den Elementen Platin / Schwefelsäure / Überschwefelsäure / Platin findet, wie wir gesehen haben, der umgekehrte Prozess statt. Diesem um-

[1]) Berthelot, Ann. d. chim. et d. phys. (5) **21**, 194. 1880. Compt. rend. **90**, 331. 1880. — Ostwald, Allgem. Chemie **2**, 81 [2]) W. Gibbs, Trans. Conn. Acad. **3**, 509. 1878. [3]) F. Braun, Wied. Ann. **17**, 593. 1882. [4]) H. v. Helmholtz, Sitzungsber. der Berl. Akad. vom 2. Febr. 1882, Wissensch. Abhndl. II. S. 958. [5]) Über den Begriff der sekundären Vorgänge vgl. Ostwald, Allgem. Chemie **2**, 534. [6]) G. Wiedemann, Elektr. II. 892. Vortrag vor der Brit. Assoc. Manchester 1887; Beiblätter **12**, 264. 1888.

gekehrten Prozesse entspricht eine Wärmeentwickelung von 28·3 Cal., welche das thermoelektrische Äquivalent für 0·56 Daniell sind. Wenn man nun bei der grossen Veränderlichkeit des elektromotorischen Verhaltens von Platin dem experimentell gefundenen Mittelwerte der elektromotorischen Kraft der obigen Elemente: 0·61 Dan. einige Zuverlässigkeit beilegen darf, so stimmt derselbe in Anbetracht seiner Unsicherheit mit dem Werte, welcher dem chemischen Prozesse äquivalent ist, nämlich 0·56, nahe überein. Daraus würde nach der Helmholtzschen Theorie der galvanischen Elemente zu schliessen sein, dass die elektromotorische Kraft dieser Elemente von der Temperatur nicht erheblich abhängig sein kann; und nach der Wiedemannschen Deutung des Thomsonschen Gesetzes würde folgen, dass die Reduktion der Überschwefelsäure in jenen Elementen ein rein primärer elektrolytischer Prozess ist.

c) Über den primären elektrolytischen Prozess.

Mag sich nun aber die Wiedemannsche Deutung des Thomsonschen Gesetzes bestätigen oder nicht, die folgenden Schlüsse sind davon unabhängig. Die Messungen an den Elementen mit Überschwefelsäure ergaben, dass diese in Bezug auf die Erregung von Platin eine der stärksten elektronegativen Flüssigkeiten ist; beträchtlich stärker als Salpetersäure.[1]) Der chemische Prozess in einem Elemente Platin/Überschwefelsäure/Schwefelsäure/Platin ist die Reduktion der Überschwefelsäure. Sekundäre elektrolytische Prozesse kommen nun für die Strombildung gar nicht oder nur untergeordnet in Betracht. Aus der starken elektromotorischen Aktivität der Überschwefelsäure ist daher zu schliessen, dass ihre Reduktion in jenen Elementen in der That durch einen primären elektrolytischen Prozess geschehen muss. Daraus ist dann zu folgern, dass auch die Umkehrung jenes Prozesses, die Oxydation von Schwefelsäure zu Überschwefelsäure, welche dem Resultate nach die Bildung der letzteren an der Anode ausdrückt, durch einen primären Prozess geschieht. Herr Berthelot, der Entdecker der Überschwefelsäure, ist der Ansicht, dass dieselbe einer sekundären Reaktion ihren Ursprung verdanke, und zwar deshalb, weil er unter gleichen Umständen wechselnde Mengen von Überschwefelsäure erhielt.[2]) Indessen habe ich gezeigt, dass man bei wirklich vollkommen gleichen Umständen auch stets

[1]) Ein Element $Pt/S_2O_8H_2/SO_4H_2/Zn$ hat eine elektromotorische Kraft von etwa 2 Daniell; ein Grovescher Becher nur von 1·75 Daniell.

[2]) Berthelot, Compt. rend. **86**, 71. 1878; Ann. d. Chim. et d. Phys. (5) **14**, 354. 1878.

dieselben Mengen Überschwefelsäure erhält.[1]) Ferner sprach schon von vornherein der Umstand gegen eine sekundäre Bildungsweise der Überschwefelsäure, dass dieselbe in um so grösserer Menge entsteht, je grösser die Stromdichtigkeit an der Anode ist, während umgekehrt sekundäre Prozesse durch geringe Stromdichtigkeit begünstigt werden.[2]) Der aus den vorliegenden Versuchen zu ziehende Schluss, dass die Überschwefelsäure durch einen primären Prozess entsteht, befindet sich in vollkommenem Einklang mit einer Erklärung der elektrolytischen Entstehung der Überschwefelsäure, welche ich an anderer Stelle gegeben habe.[3]) Es hat bereits Herr H. v. Helmholtz darauf hingewiesen, dass gewisse Erscheinungen sich leicht erklären lassen, wenn man annimmt, dass in verdünnter Schwefelsäure neben SO_4 auch SO_4H als Anion existiert.[4]) Wenn eine an der Anode durch Umladung positiv gewordene SO_4H-Gruppe sich mit einer anderen noch negativ geladenen vereinigt, zu $(SO_4H+)(-SO_4H)$, so hat man durch einen rein primären Prozess die Bildung eines Moleküls Überschwefelsäure. Auch die chemischen Eigenschaften derselben finden durch diese Annahme volle Erklärung.[5]) [Für die Annahme, dass zweibasische Säuren zunächst nach dem Schema $H|HR^{II}$ elektrolysiert werden, hat kürzlich auch Herr Ostwald verschiedene Beispiele beigebracht.[6])]

Ein von dem elektromotorischen Verhalten von Platin in Überschwefelsäure völlig verschiedenes ist das Verhalten von Platin in Wasserstoffsuperoxyd. Über dasselbe liegen Versuche von Herrn A. König vor.[7]) Die von demselben benutzte Wasserstoffsuperoxydlösung enthielt auf 1 ccm 10·7 mg disponiblen Sauerstoff. Ein Grovesches Element, bei welchem die Salpetersäure durch angesäuerte Wasserstoffsuperoxydlösung ersetzt war, hatte höchstens eine elektromotorische Kraft von 1·43 Daniell. Dieser Wert liegt noch unter den höchsten Angaben über die elektromotorische Kraft von Platin in verdünnter Schwefelsäure gegen Zink: 1·31 bis 1·54. Dieses Resultat steht in voller Übereinstimmung mit den Versuchen von Herrn Schöne,[8]) nach welchem Wasserstoffsuperoxyd kein Elektrolyt ist, also auch notwendigerweise an der Strombildung nicht Anteil nehmen kann. Dementsprechend hat auch schon Favre[9]) gefunden, dass in Elementen mit Wasserstoffsuperoxyd die sekundäre Wärmeerzeugung

[1]) F. Richarz, Wied. Ann. **24**, 195. 1885. [2]) Ostwald, Allgem. Chemie **2**, 536. [3]) F. Richarz, Berl. Ber. 1888, S. 1673. [4]) H. v. Helmholtz, Rede zu Faradays Gedächtnis, Vorträge und Reden II, S. 275. Journ. of the Chem. Soc. June 1881. [5]) F. Richarz, Berl. Ber. 1888, S. 1681. [6]) Ostwald, diese Zeitschr. **3**, 186 und 280. 1889. [7]) A. König, Wied. Ann. **17**, 347. 1882. [8]) Schöne, Lieb. Ann. **197**, 137. 1879; Wied. Elektr. II. S. 918. [9]) Favre, Compt. rend. **69**, 34. 1869; Wied. Elektr. II, S. 902.

der Verbindung des abgeschiedenen Wasserstoffs, mit dem Wasserstoffsuperoxyd zu Wasser entspricht, dass also die Reduktion desselben ein sekundärer Prozess ist.

Aus dem Umstande, dass die Reduktion des Wasserstoffsuperoxyds nur durch einen sekundären elektrolytischen Prozess geschieht, ist nun weiter zu schliessen, dass auch seine Bildung nur durch einen sekundären Prozess geschehen kann; denn wenn dasselbe durch einen primären Prozess gebildet würde, so müsste auch die Umkehrung dieses Prozesses in den Elementen mit Wasserstoffsuperoxyd ein primärer Prozess sein und an der Stromerregung beteiligt sein. Dies ist aber nicht der Fall. Also kann auch die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds nicht durch einen primären elektrolytischen Prozess geschehen. Mit diesem Schlusse stimmt wiederum der von mir früher gelieferte Nachweis überein, dass Wasserstoffsuperoxyd bei der Elektrolyse sekundär infolge eines rein chemischen Prozesses beim Zerfall der primär gebildeten Überschwefelsäure entsteht.

Experimentelle und theoretische Studien über die Gleichgewichtsbedingungen zwischen festen und flüssigen Verbindungen von Wasser mit Salzen, besonders mit dem Chlorcalcium.

Von

Dr. H. W. Bakhuis Roozeboom[1])

in Leiden.

(Mit Tafel I und II.)

Einleitung.

Die folgende Studie schliesst sich eng an meine früheren Untersuchungen über verschiedene Gleichgewichtserscheinungen, von welchen ich in dieser Zeitschrift[2]) eine Übersicht gegeben habe.

Das Resultat dieser Untersuchungen war ein dreifaches.

Zuerst haben sie unsere Kenntnisse über einzelne, bisher vernachlässigte Gleichgewichtsformen erweitert. Besonders galt dies vom Gleichgewicht zweier Substanzen, welche zusammen einen festen Körper, eine Flüssigkeit und einen Dampf bilden.

Die Untersuchung der Gashydrate und der Verbindungen des Ammoniaks mit Ammoniumsalzen führte zu dem Ergebnisse, dass solche feste Körper bei gewissen Temperaturen unterhalb ihres Schmelzpunktes mit zweierlei Flüssigkeiten in Gleichgewicht sein können: mit solchen die den einen, oder solchen die den anderen Bestandteil in grösserer Menge enthalten als der feste Körper — und also auch unter zweierlei Druck.

Eine von Prof. van der Waals für solche Systeme gegebene thermodynamische Formel war in Übereinstimmung mit den allgemeinen Resultaten, wie sie in der Gestalt der Druckkurve bei solchen Systemen sich darstellen, und konnte bei den Systemen, welche $HBr \,.\, 2\, H_2O$ als festen Körper enthalten, sogar an den numerischen Daten mit Erfolg geprüft werden.

Zweitens ergaben die Untersuchungen über die genannten Systeme,

---

[1]) Nach der ausführlichen Abhandlung, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 8, 1—146, vom Verfasser bearbeitet.

[2]) Diese Zeitschr. 2, 449 und 513. 1888.

dass gewöhnlich nicht alle Teile der Gleichgewichtsdruckkurve realisierbar sind, weil das System bei einer bestimmten Temperatur- und Druckgrenze sich ändert, sei es durch Auftreten einer neuen Flüssigkeit, sei es durch das eines neuen festen Körpers. Dadurch wurde die Aufmerksamkeit auf Gleichgewichtsformen gelenkt, welche aus zwei festen Körpern und einer Flüssigkeit, oder aus einem festen Körper mit zwei Flüssigkeiten bestanden und deren Druckkurven mit Schmelzkurven einfacher Körper vergleichbar befunden wurden. Ausserdem führte ihre Erkenntnis zu dem ersten Versuch, die chemischen Gleichgewichtserscheinungen systematisch zu ordnen, wodurch viele neue Gesichtspunkte eröffnet wurden.

Drittens folgte aus den früheren Untersuchungen die Bedeutung der Durchschnittspunkte der Druckkurven verschiedener, aus denselben Körpern aufgebauter Systeme. Es zeigte sich, dass in diesen Multipelpunkten die grösstmögliche Phasenzahl $(n+2)$ der anwesenden n Körper zusammen in Gleichgewicht sein kann, und dass die Betrachtung der Felder, worin die Ebene (pt) durch die Druckkurven der verschiedenen, in diesem Punkte zusammentretenden Systeme zerteilt wird, im Stande setzt, für jede der $n+2$ Phasen, oder für jedes System von zwei oder mehr derselben, die Grenze von p und t für ihre Existenz oder Koexistenz um diesen Punkt herum anzugeben.

Nach diesen Untersuchungen kann fortan die Kenntnis des Gleichgewichts zweier oder mehrerer Körper nicht vollständig erachtet werden, ehe nicht durch planmässige Untersuchung von Systemen, die diese Körper in allen möglichen Verhältnissen enthalten — und zwar in einem genügend grossen Intervalle von Temperatur und Druck — die Totalität der möglichen Gleichgewichtsformen und ihrer Grenzen aufgefunden ist.

Eine derartige Untersuchung ist bis jetzt am vollständigsten ausgeführt für die Systeme aus HBr und H_2O von mir selbst und für die Systeme aus Chlor und Jod von Herrn Stortenbeker;[1]) die vorliegende Abhandlung enthält eine solche für die Systeme aus einem Salze und Wasser. Ich habe dafür das Chlorcalcium als Beispiel gewählt, und soweit es die Umstände zuliessen untersucht. Gewonnen wurde die Kenntnis der möglichen Hydrate und der Grenzen ihrer Existenz, der Möglichkeit ihres Zusammenbestehens neben Lösung, neben Dampf oder neben beiden, ihrer Umsetzungen, und zwar in einander oder in Lösung, bis zu den Grenzen, wo jede Bindung zwischen Salz und Wasser aufhört.

Die Anwendung der thermodynamischen Formeln von van der Waals zeigt auch für die Systeme aus $CaCl_2$ und H_2O völlige Übereinstimmung

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 11. 1889.

mit den Beobachtungen und erlaubt — unter Erwägung einzelner Erscheinungen, die sich nicht beim Chlorcalcium, sondern bei anderen Salzen zeigen — eine allgemeine Übersicht über die Verhältnisse zwischen Salzen und Wasser zu gewinnen. Dies war bisher nicht möglich, weil ein leitendes Prinzip fehlte und die Ausdehnung der Versuche an einem einzigen Beispiele eine zu geringe war.

Die Einteilung dieser Arbeit ist folgende:

§ 1. Die Hydrate des Chlorcalciums und ihre Löslichkeit.

§ 2. Allgemeine Übersicht über die Löslichkeit der Salze, ihren Zustand in Lösung und die Übersättigung.

§ 3. Dampfspannungen von verschiedenen aus $CaCl_2$ und H_2O bestehenden Systemen.

§ 4. Übersicht der Grenzen für die Existenz der verschiedenen Systeme aus $CaCl_2$ und H_2O. — Vierfache Punkte.

§. 5. Thermodynamische Beziehungen für die Dampfspannungen der Systeme aus H_2O und $CaCl_2$ oder anderen Salzen.

§ 6. Thermodynamische Beziehungen für die Konzentration der in Gleichgewicht mit festem Salze und Dampf befindlichen Lösungen.

---

§ 1. Die Hydrate des Chlorcalciums und ihre Löslichkeit.

Nur das Hydrat mit $6\,H_2O$ war bisher genauer bekannt. Lefèbvre im Jahre 1870[1]) und Hammerl im Jahre 1875[2]) entdeckten je ein Hydrat mit $4\,H_2O$, welche man für ein und dasselbe hielt, weil die Löslichkeit nicht bestimmt wurde. Ich fand sie verschieden und benannte sie α und β. Jenes — das Hydrat von Hammerl — ist das beständigere. Weiter existiert $CaCl_2 . 2\,H_2O$, das von Ditte[3]) durch Zusatz von HCl zur wässerigen Lösung erhalten war, nicht aber aus der reinen Lösung, und $CaCl_2 . H_2O$, das bisher unbekannt war.

Die Löslichkeit aller dieser Hydrate wurde bestimmt bis zu ihren Schmelzpunkten, oder bis zu den Temperaturen, wobei sie sich zu niedrigeren Hydraten umsetzen.

$CaCl_2 . 6\,H_2O$. Die Löslichkeitskurve dieses Hydrats fängt an beim kryohydratischen Punkte, von Hammerl[4]) bestimmt. Für Temperaturen unterhalb 20° war die Löslichkeit hinlänglich bekannt. Ich bestimmte sie daher von 20° aufwärts bis zum Schmelzpunkte, der genau bei 30·2° gefunden wurde. Für die erhaltenen Werte siehe die Tabelle unter § 3.

---

[1]) Compt. rend. **70**, 684.
[2]) Wien. Sitzungsber. II. Abteil. 72, 667.
[3]) Compt. rend. **92**, 242.
[4]) Wien. Sitzungsber. II. Abteil. 78, 59.

Die Kurve BC, Fig. 1, verzeichnet die Werte von Hammerl und mir; zum Zwecke der Vergleichbarkeit mit den Spannungskurven (§ 3) wächst der Salzgehalt (hier wie in der Folge ausgedrückt in Teilen $CaCl_2$ auf 100 Teile Wasser in der Lösung) in der Richtung nach unten. Fig. 2 ist eine Wiedergabe eines Teiles der Fig. 1 in grösserem Massstabe.

Indessen begrenzt der Schmelzpunkt die Löslichkeitskurve für $CaCl_2 . 6\,H_2O$ nicht, da gesättigte Lösungen vorkommen, welche mehr $CaCl_2$ enthalten, als das Hydrat selbst.

Dass solche Lösungen bestehen,[1]) hatte ich, der Analogie zwischen Salz- und Gashydraten halber, angenommen. Für diese letzteren hatte ich gezeigt, dass sie in völlig stabilem Gleichgewicht unterhalb ihres Schmelzpunktes sowohl mit Lösungen bestehen können, welche mehr Wasser, als mit solchen, welche mehr Gas enthalten als das Hydrat. Demnach schien es wahrscheinlich, dass auch Salzhydrate unterhalb ihres Schmelzpunktes sowohl mit Lösungen im Gleichgewicht bestehen konnten, welche mehr Salzanhydrid, als mit solchen die mehr Wasser als das Hydrat enthalten.

Solche Lösungen waren noch nicht beobachtet. Für die meisten Salze kann überhaupt ein Schmelzpunkt nicht erreicht werden, da bereits vorher Zerfall in ein wasserärmeres Salz und eine wasserreichere Lösung eintritt, und in solchem Falle ist die Existenz von Lösungen, welche mehr Salz als das Hydrat enthalten, kaum anzunehmen. Andererseits ist für die Hydrate, deren Schmelzpunkt ohne vorgängige Zersetzung erreicht werden kann, die Löslichkeit in der Nähe desselben zumeist nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmt, und weil man gesättigte Lösungen der beschriebenen Art nicht zu finden erwartete, hat man nicht daran gedacht, sie aufzusuchen.

Für das Calciumchlorid $CaCl_2 . 6\,H_2O$ ist mir die Herstellung solcher Lösungen gelungen; ihre Zusammensetzung ist durch die Kurve CD in Fig. 1 und 2 dargestellt. Für das Salz $CaCl_2 . 6\,H_2O$ hat demnach die Löslichkeitskurve zwei, beim Schmelzpunkte zusammentreffende, dort eine vertikale Tangente bildende Äste. Indessen erstreckt sich der neue Ast nur auf ein Temperaturintervall von 1°. Lässt man die Temperatur unter dasselbe (also unter 29·2°) sinken, so erscheinen neue Krystalle und zwar mit $4\,H_2O$, welche ich mit β bezeichnet habe. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit bei 29·2° entspricht der Formel $CaCl_2 \backsimeq 5{\cdot}41\,H_2O$. Sie wird unterhalb 29·2° fest zu einem Gemenge der Salze mit 6 und mit $4\,H_2O$ nach folgender Gleichung:

$$10\,(CaCl_2 \backsimeq 5{\cdot}41\,H_2O) = 7\,(CaCl_2 . 6\,H_2O) + 3\,(CaCl_2 . 4\,H_2O).$$

[1]) Rec. 5, 407. 1886.

$CaCl_2 . 4 H_2O\beta$. Man kann dieses Hydrat durch Abkühlen einer weniger als $6 H_2O$ enthaltenden Lösung erhalten; die Krystallisationstemperatur liegt für 127·5 bis 103 % $CaCl_2$ bei 38° bis 18°. Das Salz bildet plattenförmige Krystallaggregate, wie dies auch Lefèbvre angiebt. Die Konzentration der gesättigten Lösung ist durch Kurve EDF in Fig. 1 dargestellt, welche durch den Endpunkt D der Kurve CD geht, ein Umstand, welcher das Auftreten der Krystalle mit $4 H_2O\beta$ in der gesättigten Lösung von $CaCl_2 . 6 H_2O$ unterhalb 29° erklärt. Die Kurve CD kann nicht unter den Schnittpunkt mit DF verlängert werden, weil die Abscheidung der Krystalle $4 H_2O\beta$ keine Verzögerung erfährt. Vielmehr kann FD leicht über D (29·2°) verlängert werden, weil die Krystalle mit $6 H_2O$ nie von selbst auftreten. Sobald aber ein Krystall mit $6 H_2O$ in eine gesättigte Lösung von $CaCl_2 . 4 H_2O\beta$ bei einer Temperatur unter 29·2° eingetragen wird, erstarrt die Flüssigkeit zu einem Gemenge von $CaCl_2 . 6 H_2O$ mit $CaCl_2 . 4 H_2O\beta$.

Neben einer Lösung hält sich das Salz mit $4 H_2O\beta$ nur bis 38·4°, bei dieser Temperatur wandeln sich die Lamellen inmitten der Lösung in sehr kleine Krystallflitter um, deren Zusammensetzung einer Analyse zufolge der Formel $CaCl_2 . 2 H_2O$ entspricht. Die Lösung enthält alsdann 127·5 % $CaCl_2$, entsprechend $CaCl_2 \approx 4{\cdot}83 H_2O$. Es hat sich demnach nach

$$34 (CaCl_2 . 4 H_2O) = 10 (CaCl_2 . 2 H_2O) + 24 (CaCl_2 \approx 4{\cdot}83 H_2O)$$

nur ein Teil der Krystalle mit $4 H_2O$ in solche mit $2 H_2O$ verwandelt, während ein anderer Teil mit den abgegebenen Wassermolekeln die Menge der Lösung vermehrt.

Ebensowenig wie über 38·4° kann die Kurve unter ungefähr 18° verfolgt werden, weil eine gesättigte Lösung von $CaCl_2 . 4 H_2O\beta$ unterhalb dieser Temperatur bald in eine andere stabilere Verbindung gleicher Zusammensetzung, $CaCl_2 . 4 H_2O\alpha$, übergeht. Diese Umwandlung kann schon bei jeder Temperatur von 38° abwärts erfolgen, weil die Löslichkeit des neuen Körpers bei allen Temperaturen geringer ist, als die der β-Verbindung. Sie erfolgt freiwillig aber kaum oberhalb 20°. Dagegen wird durch Reiben mit einem spitzen Gegenstand die Umwandlung bald und bei jeder Temperatur bewirkt, durch einen eingebrachten Krystall des α-Hydrates sofort.

Die β-Krystalle werden auch ausserhalb der Lösung in gleicher Weise umgewandelt.

$CaCl_2 . 4 H_2O\alpha$. Die aus β-Hydrat bei Temperaturen unter 38° erhaltenen Krystalle sind körnig und setzen sich rasch ab, sie scheinen dem rhombischen Systeme anzugehören. Dasselbe Hydrat ist von Ham-

merl zufällig bei nochmaligem Schmelzen von $CaCl_2 . 6 H_2O$ erhalten worden; die Löslichkeit findet in der Kurve GHK ihren Ausdruck.

Letztere schneidet die Löslichkeitskurve für $CaCl_2 . 6 H_2O$ bei H, also bei 29·8°. Bei niederen Temperaturen sind die gesättigten Lösungen von $4 H_2O\alpha$ salzreicher, als die von $CaCl_2 . 6 H_2O$; ein Krystall dieses Salzes bewirkt deshalb weitere Abscheidung des Salzes mit $6 H_2O$, während die Krystalle $4 H_2O\alpha$ in Lösung gehen, indem sie sich mit einem Teile der Lösung in $CaCl_2 . 6 H_2O$ umwandeln. Von der Menge dieser Krystalle und von der der Lösung wird es abhängen, ob das System $CaCl_2 . 6 H_2O$ + Lösung oder $CaCl_2 . 6 H_2O + CaCl_2 . 4 H_2O\alpha$ entsteht. Letzterer Fall tritt ein, wenn der Gesamtwassergehalt weniger als $6 H_2O$ beträgt.

Oberhalb H (29·8°) haben, bei gleichen Temperaturen, die der Kurve HCD entsprechenden Lösungen des Salzes mit $6 H_2O$ grössere Konzentration, als solche der Kurve für das α-Hydrat mit $4 H_2O$. Es sind also erstere in Bezug auf das zweite Salz übersättigt, und die ganze Kurve HCD einschliesslich des Schmelzpunktes C und der neuen Löslichkeitskurve für das Salz mit $6 H_2O$ könnte nicht erhalten werden, wenn die Bildung der Krystalle mit $4 H_2O\alpha$ nicht eine Verzögerung erlitte.

Führt man die Bildung des α-Salzes bei H durch einen Krystall herbei, so erfolgt die Umwandlung nach

$$21 (CaCl_2 . 6 H_2O) = CaCl_2 . 4 H_2O + 20 (CaCl_2 \approx 6{\cdot}1 H_2O).$$

Wegen des geringen Unterschiedes in der Zusammensetzung der Flüssigkeit und der des sechsfach gewässerten Salzes ähnelt dieser Vorgang sehr einer vollkommenen Schmelzung.

Lösungen des α-Salzes sind stabil von 29·8° bis 45·3°, bei dieser Temperatur erfolgt nach

$$3{\cdot}74 (CaCl_2 . 4 H_2O) = CaCl_2 . 2 H_2O + 2{\cdot}74 (CaCl_2 \approx 4{\cdot}73 H_2O)$$

teilweise Umwandlung in eben das Salz mit $2 H_2O$, welches aus der β-Modifikation schon bei 38·4° entsteht. Die Lösung enthält bei 45·3° 130·2 % $CaCl_2$.

$CaCl_2 . 2 H_2O$. Während die beiden Hydrate mit $4 H_2O$ sich bei 38·4° und 45·3° immer in das Hydrat mit $2 H_2O$ umsetzen, kann dieses neben einer Lösung bis + 35° bestehen, bevor es sich zum Hydrat $4 H_2O\beta$ umsetzt. Hydrat α entsteht hierbei nie von selbst.

Die Konzentration der gesättigten Lösungen giebt Kurve FKL an. Oberhalb 125° wurden die Schmelzpunkte der letzten Krystalle in einer Masse von bekannter Zusammensetzung bestimmt. Oberhalb 165° war dies nur möglich in zugeschmolzenen Kugelröhren, weil die Spannung grösser als eine Atmosphäre ward.

Die Krystalle wurden in einem zur Analyse geeignetem Zustande erhalten durch Verdampfung der Lösung bei einer, etwas über 165° liegenden Temperatur, bei welcher in dem Apparate noch keine Dissociation der trocknen Krystalle eintreten konnte.

Die Löslichkeitskurve läuft bis sehr nahe an den Schmelzpunkt. Bevor dieser erreicht wird, tritt jedoch eine neue Umsetzung ein bei 175·5°. Die Lösung hat dann einen Gehalt von 297 Teilen $CaCl_2$; die neu auftretenden Krystalle erwiesen sich als das Hydrat $CaCl_2 . H_2O$; es findet daher folgende Umsetzung statt:

$$29\,(CaCl_2 . 2\,H_2O) = 2\,(CaCl_2 . H_2O) + 27\,(CaCl_2 \approx 2{\cdot}074\,H_2O).$$

Infolge des geringen Unterschiedes zwischen der Zusammensetzung der Lösung und der des Hydrats mit $2H_2O$, schmilzt dieses beinahe ganz weg, und es entsteht nur eine geringe Menge des neuen Hydrats.

$CaCl_2 . H_2O$. Dieses Hydrat setzt sich oberhalb 176° in Stäbchen ab. Seine Löslichkeit wurde bis zu 235° bestimmt (Kurve LM). Alle diese Lösungen sind nur unter hohem Druck möglich. Analysiert konnte es nur werden, nachdem (§ 3) die Spannung des trocknen zweiten Hydrats bestimmt war, indem dieses in offenem Gefäss etwas über die Temperatur erhitzt wurde, auf welcher seine Dampfspannung gleich einer Atmosphäre wird und bei welcher es in $CaCl_2 . H_2O$ übergeht.

$CaCl_2$. Bei 260° ungefähr scheidet sich wasserfreies Salz aus der Lösung ab; es wird dies aus der Beobachtung abgeleitet, dass trockene Krystalle von $CaCl_2 . H_2O$ dann eine teilweise Schmelzung erleiden. Wegen der Grösse des Druckes konnten weiter keine Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt werden.

Wenn nicht störende Einflüsse eintreten, sei es bei der kritischen Temperatur des Wassers, sei es durch zersetzende Wirkung des Wassers auf das Salz, wird die Löslichkeitskurve erst beim Schmelzpunkte von $CaCl_2$ (+ 725°) enden.

Eis. Wie beim Schmelzpunkte von $CaCl_2$ der Wassergehalt Null wird, wird bei 0° der Chlorcalciumgehalt der Lösung gleich Null, wenn man die Kurve der Gefrierpunktserniedrigungen, die sich von — 55° bis 0° erstreckt, als die Löslichkeitskurve von Eis in Chlorcalciumlösungen betrachtet. So aufgefasst wird sie mit der Löslichkeitskurve von wasserfreiem Salz vergleichbar. Nur stellen sie beide je einen Zweig der allgemeinen Kurve dar, von welcher bei Hydraten die beiden Zweige vorkommen können, wie beim $CaCl_2 . 6\,H_2O$.

§ 2. Allgemeine Übersicht über die Löslichkeit der Salze, ihren Zustand in Lösung und die Übersättigung.

Löslichkeit. Guthrie[1]) hat zuerst beim KNO_3[2]) nachgewiesen, dass Lösung und Schmelzung kontinuierlich ineinander übergehen können. Beim Chlorcalcium findet dieses statt bei den Hydraten mit 6 und mit $2H_2O$; weiter bietet es das erste Beispiel eines Salzes, bei dem die ganze Reihe der möglichen Hydrate in ihren Löslichkeitsverhältnissen verfolgt ist. Aus denselben leitet sich für Salze, die anhydrisch schmelzbar sind, folgender normaler Gang für die Löslichkeit ab:

Flüssige Komplexe zwischen Salz- und Wassermolekülen können möglich sein in allen Verhältnissen — jedes oberhalb einer bestimmten Temperatur, unterhalb welcher die Flüssigkeit entweder Eis, anhydrisches Salz oder das eine oder andere Salzhydrat abscheidet.

Wenn von dem Salze keine Hydrate bestehen, kann sich nur Eis oder anhydrisches Salz ausscheiden. Die Löslichkeitskurven beider Körper erstrecken sich dann von ihren Schmelzpunkten bis zu dem Punkte, an welchem die Bildung von Kryohydrat stattfindet, also bis zu der Temperatur, unterhalb welcher ein flüssiger Komplex nicht existenzfähig ist.

Bildet das Salz Hydrate, so treffen die Kurven für Eis und für das Salzanhydrid nicht im kryohydratischen Punkte zusammen, sondern sind durch die Kurven der zwischenliegenden Hydrate verbunden.

Eis kann nur neben solchen Lösungen bestehen, welche mehr Salz, anhydrisches Salz nur in solchen, welche mehr Wasser enthalten als es selbst, dagegen können die Hydrate sowohl mit salzreicheren als mit wasserreicheren Lösungen bestehen. Gewöhnlich trifft man nur letztere, vielleicht ist der grosse Unterschied in der Flüchtigkeit zwischen Salz und Wasser die Ursache.

Für Kombinationen aus zwei Körpern, deren Flüchtigkeit eine weniger verschiedene ist, wie für JCl, JCl_3,[3]) $HCl.2\,H_2O$; $HBr.2\,H_2O$; $NH_4Br.3\,NH_3$,[4]) lassen sich beide Löslichkeitskurven leicht erhalten. Bei der Mehrzahl der Gashydrate ist sogar nur die Lösung beständig, welche weniger Gas enthält, ein Zustand (vergl. § 3), der dem bei Salzlösungen entspricht, welche weniger Wasser enthalten als das Hydrat.

Zustand in der Lösung. Alle Löslichkeitskurven schneiden sich je zwei und zwei unter scharfem Winkel bei solchen Temperaturen, bei

---

[1]) Phil. Mag. **18**, 114. [2]) Seitdem ich meine Abhandlung schrieb, hat Étard, Compt. rend. **108**, 176, das nämliche beobachtet bei $NaNO_3$, $AgNO_3$ und $KClO_3$. [3]) W. Stortenbeker, Rec. **7**, 152. [4]) Siehe meine früheren Untersuchungen.

denen die zwei festen Körper mit der nämlichen Lösung im Gleichgewicht sein können, und bei denen auch ausserhalb der Lösung die wasserreicheren Hydrate in wasserärmere übergehen.

Diese Resultate stehen in schroffem Gegensatz zu der noch vielfach herrschenden Annahme der Existenz des gleichen Hydrats in der Lösung wie im festen Zustande, und zu der Ansicht über die graduelle Bildung von wasserärmeren Hydraten in der Lösung, als bedingende Ursache für das Auftreten der letzteren. Eine historische und kritische Übersicht der Entwickelung dieser Meinungen (besonders von Naumann und Étard) zeigt ihre Unklarheit und Unhaltbarkeit. Ich kann sie in diesem kurzen Auszug nicht wiederholen.

Ich meine, man ist genötigt im flüssigen Zustande ein eigenartiges Gleichgewicht zwischen Wasser und Salzmolekülen anzunehmen. An diesem sind erstere alle beteiligt, jedoch wahrscheinlich nicht in der nämlichen Weise, während der Zustand der Salzmoleküle verschieden ist, sowohl von dem des anhydrischen festen Salzes wie von dem eines jeden seiner festen Hydrate.

Bei bestimmter Temperatur und Konzentration besteht die Lösung nach dieser Betrachtung aus einer Mischung mehrerer Komplexe, deren Anzahl und Zusammensetzung mit der Temperatur und Konzentration wechselt, aber durch beide vollkommen bestimmt ist.

Daher wird auch die Konzentration der Lösung, welche bei bestimmter Temperatur im Gleichgewicht mit Eis oder Hydrat oder anhydrischem Salz stehen kann, verschieden sein müssen, je nachdem der eine oder andere dieser festen Körper anwesend ist.

So lange dieser Körper der nämliche bleibt, wird sich die Konzentration kontinuierlich mit der Temperatur ändern, und unabhängig sein von jeder Auffassung über den Zustand der Lösung. Sobald ein neuer Körper auftritt, bringt dieser eine plötzliche Richtungsänderung in der Löslichkeitskurve mit sich.

Übersättigung. Viele Beispiele von labilen Lösungen des $CaCl_2$ mit festem Salz oder ohne dieses, und die Erkenntnis der Grenzen der Stabilität eines jeden Gleichgewichts haben eine Klassifikation der Übersättigungserscheinungen ermöglicht.

A. Lösungen ohne festes Salz.

Diese meist bekannte Form der Übersättigung wurde auch für die Lösungen beobachtet, welche zum neuen Ast der Löslichkeitskurve für das $CaCl_2.6H_2O$ gehören. Dieser Fall, sowie das Ausbleiben von Eis in einer Salzlösung, kann nicht mehr durch die alte Definition ausgedrückt

werden, „dass eine Salzlösung übersättigt ist, wenn sie von dem Salze mehr enthält als bei der herrschenden Temperatur in der gesättigten Lösung anwesend sein kann“ — es sei denn, dass man bei der irrigen Auffassung beharren will, als ob Eis oder Hydrat als solches in der Lösung enthalten ist.

Alle Fälle werden aber durch die Definition umfasst: „Eine Lösung ist übersättigt in Bezug auf einen festen Körper, wenn ihre Konzentration eine solche ist, wie sie mit diesem Körper bei einer höheren Temperatur im Gleichgewicht bestehen kann.“ Dass dieselbe Salzlösung in Bezug auf mehrere Hydrate übersättigt sein kann, folgt von selbst aus obiger Betrachtungsweise vom Zustande der Lösung. Das $CaCl_2$ bietet davon mehrere Beispiele.

B. Lösungen neben festem Salz.

a) Übersättigung in Bezug auf eine Modifikation des nämlichen Hydrats.

Die Lösung neben $CaCl_2.4H_2O\beta$ ist übersättigt in Bezug auf $CaCl_2.4H_2O\alpha$. Einen nämlichen Fall hatte Loewel beobachtet bei $Na_2CO_3.7H_2O$ und bei $MgSO_4.7H_2O$. Das stabile Hydrat ist am wenigsten löslich. Das labile verschwindet vollständig, sobald das stabile auftritt.

Bei keinem dieser Beispiele sind Temperaturgrenzen bekannt, bei welchen das Verhältnis der beiden Hydrate sich umkehrt.

b) Übersättigung in Bezug auf ein niederes Hydrat.

Dieser Fall tritt nur ein, wenn eine Löslichkeitskurve über die Temperatur hinaus verfolgt werden kann, bei welcher das niedere Hydrat sich ausscheiden sollte.

Gewöhnlich findet dies höchstens für einzelne Grade statt. Beispiele sind $CaCl_2.6H_2O$, $Na_2SO_4.10H_2O$ und $Na_2CO_3.10H_2O$, welche bisweilen bis zu ihrem Schmelzpunkte erhitzt werden konnten, bevor sie in niederes Hydrat und Lösung zerfielen.

Sobald das niedere Hydrat auftritt, verschwindet das höhere vollständig.

c) Übersättigung in Bezug auf ein höheres Hydrat.

Für diese Abteilung giebt es viele Beispiele. Das $CaCl_2$ liefert mehrere, indem fast alle Löslichkeitskurven der niederen Hydrate mehr oder weniger weit unterhalb der Temperatur verfolgt werden konnten, bei welcher das niedere Hydrat mit einem Teile der Lösung zum höheren Hydrat sich umsetzen sollte.

In diesem Fall kann entweder die Lösung oder das niedere Hydrat völlig verschwinden.

d) Übersättigung, die immer mit völliger Erstarrung endet.

Fälle dieser Übersättigung können unterhalb der kryohydratischen Punkte auftreten, wenn Eis oder Salzhydrat nicht zugegen sind. Sobald der betreffende Körper aber auftritt, erstarrt die ganze Lösung zu einem Gemisch von beiden. Dasselbe kann bei zwei Salzhydraten[1]) eintreten, wenn im Schneidepunkt die eine Löslichkeitskurve den ersten, die andere den zweiten Ast vorstellt. Ein gutes Beispiel ist die gesättigte Lösung von $CaCl_2.4H_2O\beta$ unterhalb 29·2°; sie erstarrt zu einem Gemisch von diesem Hydrat mit $CaCl_2.6H_2O$.

§ 3. Dampfspannungen von verschiedenen aus $CaCl_2$ und H_2O bestehenden Systemen.

Über Dampfspannungen verdünnter Lösungen von $CaCl_2$ liegen einzelne Bestimmungen von Wüllner, Tammann, v. Emden und Bremer vor.

Müller-Erzbach und Lescoeur haben über Dampfspannungen von trockenen Hydraten einzelne Beobachtungen gemacht, die aber sehr unvollständig sind.

Über Spannungen von gesättigten Lösungen war bisher nichts bekannt. Ich habe sie zu bestimmen versucht für die Lösungen von $CaCl_2$, welche mit den verschiedenen in § 1 beschriebenen Hydraten im Gleichgewicht sind, gelegentlich auch die Spannungen der trockenen Hydrate, sowie die einzelner ungesättigter Lösungen, diese von starker Konzentration bei höheren Temperaturen.

Die Bestimmungen erstrecken sich von $-15°$ bis $+205°$ und von 0·2 mm bis 2 Atm., es waren daher verschiedene Apparate nötig. Für niedere Temperaturen und Drucke bediente ich mich eines Apparates, ähnlich dem von Frowein beschriebenen (diese Zeitschr. **1**, 10). Statt des Öles bediente ich mich des Monobromnaphtalins als Messflüssigkeit.

Für höhere Temperaturen erwies es sich nötig, um der Wasserdampfkondensation vorzubeugen, den ganzen Apparat in einem Dampfmantel einzuschliessen. Der Druck wurde mittelst einer Quecksilbersäule, welche den Wasserdampfraum abschloss, auf ein ausserhalb des Bades befindliches Luftmanometer übertragen. Im Mantel wurden durch Kochen der verschiedenen Flüssigkeiten, wie sie Ramsay empfohlen, bei wechselndem Druck alle gewünschten Temperaturen erlangt. Ich überzeugte mich von der überraschenden Leichtigkeit, mit welcher man so ein Bad von konstanter, schnell zu wechselnder Temperatur erhält.

Die erhaltenen Werte sind in folgenden Tafeln zusammengestellt. In

[1]) Bei den Systemen aus HCl oder HBr und H_2O, H_4NBr und NH_3, J und Cl sind mehrere solcher Fälle beobachtet.

ihnen bedeutet S die Konzentration der gesättigten Lösung (§ 1), d. h. die auf 100 Teile Wasser in der Lösung befindlichen Teile $CaCl_2$, x die Anzahl Moleküle Wasser, welche auf 1 Molekül $CaCl_2$ in der Lösung enthalten, $\frac{p}{\pi}$ das Verhältnis der beobachteten Dampfspannung zur Spannung des gesättigten Wasserdampfes bei der gleichen Temperatur (dieses Verhältnis ist in § 5 vielfach benutzt).

Einzelne Werte sind den Bestimmungen von Hammerl und Lescoeur entnommen, um die Übersicht zu vervollständigen. Die im Druck hervorgehobenen Zahlen zeigen Durchschnittspunkte von Kurven an, oder Punkte, an welchen eine Kurve ihre Richtung ändert. Sämtliche Tensionen sind in Figur 3 und 4 dargestellt; in letzterer in mm Quecksilber, in ersterer (die direkt beobachteten Werte) in mm Monobromnaphtalin, woraus durch Multiplikation mit 0·108 die Werte der Tafeln in mm Quecksilber hervorgehen.

A. Gleichgewicht zwischen vier Phasen.
Vierfache Punkte.

t	p	Zusammensetzung der Phasen.				
−55°	±0 mm	Eis	$CaCl_2.6H_2O$,	$CaCl_2$ ≈≈	14·5 H_2O,	Dampf
+29·2°	5·67 „	$CaCl_2.6H_2O$,	$CaCl_2.4H_2O\beta$,	$CaCl_2$ ≈≈	5·41 „	„
29·8°	6·80 „	$CaCl_2.6H_2O$,	$CaCl_2.4H_2O\alpha$,	$CaCl_2$ ≈≈	6·10 „	„
38·4°	7·88 „	$CaCl_2.4H_2O\beta$,	$CaCl_2.2H_2O$,	$CaCl_2$ ≈≈	4·83 „	„
45·3°	11·77 „	$CaCl_2.4H_2O\alpha$,	$CaCl_2.2H_2O$,	$CaCl_2$ ≈≈	4·73 „	„
175·5°	842 „	$CaCl_2.2H_2O$,	$CaCl_2.H_2O$,	$CaCl_2$ ≈≈	2·07 „	„
+260°	mehrere Atmosphären	$CaCl_2.H_2O$,	$CaCl_2$,	$CaCl_2$ ≈≈	±1·8 „	„

B. Gleichgewicht zwischen drei Phasen.

I. Eis, $CaCl_2$ ≈≈ xH_2O, Dampf.

t	p	S	x
	mm		
0°	4·63	0	∞
−5°	3·06	10·5	58·7
−10°	2·03	17·0	36·3
−20°	—	27·0	22·8
−30°	—	33·5	18·4
−40°	—	38·5	16·0
−55°	±0	42·5	41·5

II. $CaCl_2.6H_2O$, $CaCl_2$ ≈≈ xH_2O, Dampf.

t	p	$\frac{p}{\pi}$	S	x
	mm			
−55°	±0	—	42·5	14·5
−25°	—	—	50·0	12·3
−10°	0·972	0·452	55·0	11·2
0°	1·944	0·425	59·5	10·37
10°	3·456	0·380	65·0	9·49
20°	5·616	0·323	74·5	8·28
25°	6·696	0·285	82·0	7·52
28·5°	7·02	0·243	90·5	6·81
29·5°	6·91	0·226	95·5	6·46
30·2°	6·696	0·210	102·7	6·00
29·6°	5·83	0·189	109·0	5·70
29·2°	5·67	0·188	112·8	5·41

III. $CaCl_2.4H_2O\alpha$, $CaCl_2 \approx\approx x H_2O$, Dampf.

t	p	$\frac{p}{\pi}$	S	x
	mm			
20°	4·744	0·273	91·0	6·78
25°	5·724	0·244	96·0	6·42
29·8°	**6·80**	0·218	**100·6**	**6·10**
35°	8·64	0·207	107·3	5·75
40°	10·37	0·188	115·3	5·34
45·3°	**11·77**	0·162	**130·2**	**4·73**

IV. $CaCl_2.4H_2O\beta$, $CaCl_2 \approx\approx x H_2O$, Dampf.

t	p	$\frac{p}{\pi}$	S	x
	mm			
20°	3·564	0·205	104·5	5·90
25°	4·644	0·197	108·8	5·66
29·2°	**5·67**	0·188	**112·8**	**5·41**
30°	5·83	0·187	114·0	5·40
35°	7·128	0·173	122·5	5·04
38·4°	**7·803**	0·155	**127·5**	**4·83**

V. $CaCl_2.2H_2O$, $CaCl_2 \approx\approx x H_2O$, Dampf.

t	p	$\frac{p}{\pi}$	S	x
	mm			
40°	8·5	0·155	128·1	4·81
45·3°	**11·77**	**0·162**	**130·2**	**4·73**
50°	15·5	0·168	132·3	4·66
55°	20·5	0·174	134·5	4·59
60°	26·5	0·178	136·8	4·51
65°	34·0	0·181	139·2	4·43
70°	43·0	0·184	141·7	4·37
75°	54·0	0·186	144·3	4·31
80°	66·5	0·188	147·0	4·24
85°	82·5	0·190	149·8	4·16
90°	100	0·191	152·7	4·08
100°	145	0·191	159·0	3·90
110°	204	0·191	165·5	3·72
125°	326	0·187	176·0	3·50
135°	435	0·185	185·0	3·33
140°	497	0·183	191·0	3·23
155°	680	0·167	214·5	2·88
160°	744	0·160	222·5	2·77
165°	790	0·150	236·0	2·61
170°	834	0·140	255·0	2·42
175·5°	**842**	**0·124**	**297**	**2·07**

VI. $CaCl_2.H_2O$, $CaCl_2 \approx\approx x H_2O$, Dampf.

t	p	$\frac{p}{\pi}$	S	x
	mm			
175·5°	**842**	0·124	**297**	**2·07**
180°	910	0·121	300	2·05
185°	1006	0·119	202·5	2·04
190°	1114	0·118	305	2·02
195°	1230	0·117	308	2·00
200°	1354	0·116	311	1·98
205°	1491	0·115	314	1·96
235°	—	—	332	1·86
+260°	—	—	+347	±1·8

VII. $CaCl_2.6H_2O$, $CaCl_2.4H_2O\alpha$, Dampf.

t	p	$\frac{p}{\pi}$
	mm	
−15°	0·27	0·190
0°	0·92	0·200
10°	1·92	0·210
20°	3·78	0·212
25°	5·08	0·216
29·8°	**6·80**	**0·218**

VIII. $CaCl_2.6H_2O$, $CaCl_2.4H_2O\beta$, Dampf.

t	p	$\frac{p}{\pi}$
	mm	
— 15°	0·22	0·153
0°	0·76	0·165
10°	1·62	0·177
20°	3·15	0·182
25°	4·32	0·185
29·2°	**5·67**	**0·188**

IX. $CaCl_2.4H_2O\alpha$, $CaCl_2.2H_2O$, Dampf.

t	p	$\frac{p}{\pi}$
	mm	
— 15°	0·17	0·117
0°	0·59	0·129
10°	1·25	0·137
20°	2·48	0·143
25°	3·40	0·145
30°	4·64	0·147
35°	6·26	0·150
40°	8·53	0·155
45·3°	**11·77**	**0·162**

X. $CaCl_2.2H_2O$, $CaCl_2.H_2O$, Dampf.

t	p	$\frac{p}{\pi}$
	mm	
65°	13	0·070
78°	24	0·074
100°	60	0·080
129°	175	0·089
155°	438	0·107
165°	607	0·115
170°	715	0·120
175·5°	**842**	0·124

C. Gleichgewicht zwischen zwei Phasen.
$CaCl_2 \cdot\cdot\cdot xH_2O$ und Dampf.

$x = 2.2$			$x = 3.2$			$x = 3.9$			$x = 4.75$		
t	p	$\frac{p}{\pi}$	t	p	$\frac{p}{\pi}$	t	p	$\frac{p}{\pi}$	t	p	$\frac{p}{\pi}$
	mm			mm			mm			mm	
160°	570	0·123	135°	420	0·178	90°	90	0·171	45°	11·5	0·162
165°	651	0·1235	140°	492	0·181	95°	114	0·180			
170°	751	0·1245	150°	682	0·190	100°	152	0·200			
180°	980	0·127	154°	760	0·191	146°	760	0·236	138°	760	0·299
190°	1310	0·139									

$x = 6.0$			$x = 8.55$			$x = 11.2$		
t	p	$\frac{p}{\pi}$	t	p	$\frac{p}{\pi}$	t	p	$\frac{p}{\pi}$
	mm			mm			mm	
30°	6·6	0·209	18°	5·1	0·333	— 10°	0·97	0·431
			100°	349	0·460	100°	444	0·584
130°	760	0·374	120°	760	0·510	114°	760	0·618

Form der Kurve für gesättigte Lösungen.

Unter den Kurven, die ich kennen lernte, bieten die der Dampfspannung gesättigter Lösungen ein besonderes Interesse.

Die Anwendung einer Formel des Herrn van der Waals für das Gleichgewicht eines aus zwei Komponenten bestehenden festen Körpers einer Flüssigkeit und eines Dampfes hatte mich zu dem Schlusse geführt,[1]) dass die Kurve der Gleichgewichtsspannungen zwischen diesen drei Zuständen aus mehreren Ästen besteht, welche in Fig. 5 als DC, CO und OB erscheinen. C bezeichnet die Spannung beim Schmelzpunkt der festen Phase, O den Punkt grösster Spannung. Ast I und II wurden beim Studium der Gashydrate, Ast III bei den Verbindungen von NH_4Br mit NH_3 aufgefunden.

Neuerdings hat Herr Stortenbeker[2]) diese drei Äste bei der Untersuchung der Dampfspannung von verschiedenen, aus Chlor und Jod gebildeten Systemen aufgefunden; kein System aber war bisher bekannt, bei welchem alle drei Äste gleichzeitig auftraten, so dass man die theoretische Forderung eines Tensionsmaximums bei O noch nicht durch den Versuch kannte.

Für Systeme aus einem Salzhydrat, dessen wässeriger Lösung und Wasserdampf habe ich bereits gezeigt, dass man gewöhnlich beim Studium ihrer Spannungen auf einen Teil des dritten Astes der allgemeinen Kurve stossen wird. Man hat nur die Gashydrate mit den Salzhydraten zu vergleichen.

Für Gashydrate stellen die Kurven ab bis cd in Fig. 5 die Spannungen der Flüssigkeiten mit konstanter Konzentration vor, der Gasgehalt wächst von ab zu cd. In C endigt die Kurve für das geschmolzene Hydrat, die unteren Kurven beziehen sich auf die Lösungen mit geringerem, die oberen auf die mit grösserem Gasgehalt als im Hydrat selbst. Nun ist für Salzhydrate der gasförmige Bestandteil, dessen Spannung gemessen wird, das Wasser, und wenn ein Gashydrat, z. B. $HBr.2\,H_2O$, mit einem Salzhydrat, z. B. $CaCl_2.6\,H_2O$, verglichen werden soll, so entspricht BrH dem Wasser des Chlorcalciums, das Wasser des Bromwasserstoffhydrates aber dem Chlorcalcium. Wenn die allgemeine Gleichgewichtskurve eines Salzhydrates ebenfalls durch $DCOB$ ausgedrückt ist, so entsprechen die Strecken CO und OB gesättigten Salzlösungen, welche mehr Wasser als das Hydrat enthalten, und zwar vermindert sich das Wasser (oder der Salzgehalt wächst) von B nach C. Dies sind die bisher be-

[1]) Rec. 5, 335—413. 1886.
[2]) Rec. 7, 184—194. 1888; diese Zeitschr. 3, 11.

kannten Lösungen; ich erwartete, dass in den meisten Fällen nur der dritte Ast der allgemeinen Kurve auftreten würde, da man meistens bei Salzhydraten den Schmelzpunkt nicht beobachten kann.

Bevor wir jetzt die erhaltenen Kurven für die gesättigten Lösungen betrachten, will ich indessen eine kleine Änderung in der Bezeichnung ausführen und fortan nur zwei, im Schmelzpunkte zusammentreffende Äste unterscheiden, den Ast I für salzreichere, den Ast II für salzärmere Lösungen, beides im Vergleich mit dem Hydrat.

Vom Schmelzpunkte ausgehend, werde ich die einzelnen Abschnitte eines jeden Astes mit a, b etc. bezeichnen und zwar in Anbetracht möglicher neuer Richtungsänderungen in den bisher III und I genannten Kurven bei sinkender Temperatur (vergl. § 6). Ast II und III werden also weiterhin als IIa und IIb bezeichnet werden.

Jetzt zeigt die Kurve $BOCD$ in Fig. 3 für das Hydrat $CaCl_2 . 6\,H_2O$ zum ersten Male eine solche mit drei Ästen. Berücksichtigt man gleichzeitig Kurve $BHCD$ in Fig. 1 für die gesättigten Lösungen und drückt deren Zusammensetzung durch $CaCl_2 \backsim x\,H_2O$ aus, so sieht man leicht, dass der Wert für x von B nach C kontinuierlich sinkt, bis er in C gleich 6 wird.

Aber während die Wassermenge sich andauernd vermindert, steigt die Tension (Fig. 3) zuerst, um bei etwa 28·5° ein Maximum zu erreichen und dann bis C zu sinken.

BO ist also der Ast IIb, welcher durch

$$\frac{dp}{dt} = + \quad \frac{dx}{dt} = - \quad x > c \quad (c = 6)$$

und OC ist der Ast IIa, welcher durch

$$\frac{dp}{dt} = - \quad \frac{dx}{dt} = - \quad x > c$$

ausgedrückt wird.

Dem neuen Ast der Löslichkeitskurve CD (Fig. 1) entspricht CD in Fig. 3 und drückt das Gleichgewicht zwischen $CaCl_2 . 6\,H_2O$, dem Dampf und den Lösungen mit geringerem Wassergehalt aus. Der Salzgehalt dieser Lösungen wächst auf der Kurve in Fig. 3 von C nach D.

CD entspricht also dem Ast I der allgemeinen Kurve

$$\frac{dp}{dt} = + \quad \frac{dx}{dt} = + \quad x < c.$$

In Fig. 1 steigt der Salzgehalt absichtlich in der Richtung nach unten, um die Bedeutung dieser verschiedenen Kurvenäste zu wahren. Löslichkeitskurve und Spannungskurve erhalten derart entsprechende Lage.

Die Kurve für das Hydrat mit $6\,H_2O$ ist die einzige, welche den Ast I aufweist. Man kann mit ihr die Kurve AB, welche die Tension des Eises angiebt, vergleichen, falls man dasselbe als das Hydrat $CaCl_2 . \infty H_2O$ betrachtet, welches mit einer Lösung von einem geringeren, von -55^0 bis 0^0 steigenden Wassergehalt besteht.

Für wasserfreie Salze kann Ast I niemals vorkommen.

Die Hydrate mit $4\,H_2O$, sowohl α als β, haben nur den Ast IIb geliefert.

Für das Hydrat mit $2\,H_2O$ sieht man eben noch den Gipfel und den Beginn des Astes IIa, weil der Schmelzpunkt dieses Hydrates sehr nahe bei der Umwandlungstemperatur liegt.

Für $CaCl_2 . H_2O$ ist nur ein Teil von IIb bekannt. Auch für $CaCl_2$ wird die bei 260^0 beginnende Kurve wohl den Ast IIb vorstellen, da der Schmelzpunkt noch weit ab liegt.

§ 4. Übersicht der Grenzen für die Existenz der verschiedenen Systeme aus $CaCl_2$ und H_2O. Vierfache Punkte.

Betrachten wir zunächst die Durchschnittspunkte der Kurven. Zwei Kurven für die gesättigten Lösungen zweier Hydrate schneiden sich meistens in den Zweigen IIb; ein Schneiden von I und IIb wird voraussichtlich fast immer im kryohydratischen Punkte (B) vorkommen, und nur selten da, wo zwei Hydrate ineinander übergehen (D); ein Schneiden von IIa und IIb wurde nur in L, ein solches von IIa und IIa niemals beobachtet.[1])

In diesen Punkten enden drittens die Gleichgewichtskurven der beiden Hydrate mit dem Wasserdampf. Die Beobachtung solcher in den Punkten H, D, K, L (Fig. 3 und 4) endenden Kurven hat das, was ich schon im Jahre 1886 aus der Analogie zwischen Salz- und Gashydraten vorausgesagt hatte,[2]) bestätigt. Fast zu gleicher Zeit hatte van't Hoff die Gleichheit dieser Tensionen im Durchschnittspunkte an einem Beispiel gezeigt.[3])

In den genannten Punkten enden aber viertens die Kurven für das Gleichgewicht beider Hydrate mit der Lösung allein.

Diese Kurven sind in der schematischen Figur 6 dargestellt. Sie laufen beinahe vertikal; weil die Umsetzung, welche bei Zufuhr von Wärme im System der beiden Hydrate und der Lösung stattfindet, nur von geringer Volumänderung begleitet ist. Das Vorzeichen dieser Änderung

[1]) Siehe über die Möglichkeit dieser und anderer Schnitte: Recueil **5**, 399 bis 403.

[2]) Recueil **5**, 407.

[3]) Diese Zeitschr. **1**, 180.

(positiv oder negativ) bestimmt, ob die Kurve vorwärts oder rückwärts läuft. Die angegebenen Richtungen stimmen mit dem beobachteten Sinne der Volumänderung überein. Bei Wärmezufuhr findet entweder Schmelzung der beiden Hydrate, oder partielle Schmelzung des einen unter Bildung des zweiten statt.

In den Durchschnittspunkten enden also vier Kurven und es stehen daselbst vier Phasen im Gleichgewicht. Die Punkte *B*, *D*, *H*, *F*, *K*, *L*, *M* sind also vierfache Punkte.[1]) Sie gehören alle zur nämlichen Klasse, weil in ihnen Gleichgewicht besteht zwischen zwei festen Körpern, Lösung und Dampf (siehe die Tafel A, S. 42). Sie geben die einzigen Temperaturen und Drucke an, bei welchen vier Phasen zusammen bestehen können. Betrachtet man die Umsetzungen, die zwischen diesen Phasen bei Wärmezufuhr oder -abfuhr sich vollziehen, so kommt man zur folgenden allgemeinen Regel:

Ein vierfacher Punkt ist eine obere Temperaturgrenze für das höchste Hydrat nur dann, wenn seine Umwandlung in das niedrigere Hydrat und Lösung von Kontraktion begleitet ist — andernfalls nur, wenn eine genügende Quantität Dampf vorhanden ist. Er ist niemals eine Übergangstemperatur für das niedrigere Hydrat.[2])

So ist 38·4° (*F*) eine obere Grenze für die Existenz von $CaCl_2.4H_2O\beta$.

Für die anderen Hydrate bestehen solche Endpunkte nicht; wohl lassen sich aber aus der Betrachtung der Felder, in welche die Kurve von Fig. 6 die Ebene (*pt*) teilen, teilweise Grenzen für ihre Existenz ableiten, sei es für sie allein, sei es bei Gegenwart von Dampf, von Lösung oder von anderen Hydraten. Dies hier näher zu entwickeln ist nicht thunlich.

Über die Möglichkeit, dass die Kurven *HJ*, *DJ*, *FZ*, *KN*, *LP*, *MQ* bei genügender Temperaturerniedrigung sich schneiden würden, habe ich eine besondere Untersuchung ausgeführt. Das Resultat ist, dass, solange die Hydratationswärme der trockenen Salze pro Molekül gebundenes Wasser mit wachsendem Wassergehalt kleiner wird, ein Schneiden nicht möglich ist.

Ein derartiges Schneiden ist theoretisch nicht unmöglich zwischen den verschiedenen Schmelzkurven wie *BF*, *DG*, *HO* u. s. w., doch haben die Punkte nur dann physikalische Bedeutung, wenn sie zu zwei Kurven gehören, die ein Hydrat gemein haben. Dann könnte ein solcher Schnitt-

[1]) Vergleiche über die Bedeutung dieser Punkte, diese Zeitschr. **2**, 473—481.

[2]) Siehe eine gleiche Regel für die Grenze der Existenz eines Doppelsalzes, diese Zeitschr. **2**, 517.

punkt die Koexistenz zweier nicht aufeinander folgenden Hydrate oder zweier Modifikationen desselben Hydrats bewirken. Die Diskussion zeigt, dass beim $CaCl_2$ nur das erste für die Kurve DG und FR wahrscheinlich ist.

Erst bei vollständiger Kenntnis aller Kurven wird es festzustellen möglich sein, welche Hydrate auf keinerlei Weise im Schnittpunkt zweier Kurven zusammentreffen. In solchem Fall sind sie inkompatibel.

§ 5. Thermodynamische Beziehungen für die Dampfspannungen der Systeme aus H_2O und $CaCl_2$ oder anderen Salzen.

Die Systeme aus zwei Hydraten und Dampf sind zwar beim $CaCl_2$ für genaue Bestimmungen wenig geeignet, lieferten aber für p solche Werte, dass das Verhältnis $\frac{p}{\pi}$ (s. Taf. VII—X S. 43—44) mit steigender Temperatur zunimmt, wie dies die positive Hydratationswärme fordert.

Lösungen ohne festes Salz. Bereits 1858 gab Kirchhoff[1]) eine Formel für die Abhängigkeit der Dampfspannung solcher Lösungen von der Verdünnungswärme. Hiermit stand eine grosse Zahl bis in die neueste Zeit reichende Beobachtungen (Emden, Arons, Bremer) sowohl bei $CaCl_2$ wie bei anderen Salzen im Widerspruch, insoweit der Wert $\frac{p}{\pi}$ entweder konstant gefunden wurde, obwohl die Verdünnungswärme nicht gleich Null war, oder abwechselnd zu- oder abnahm.

Ich suche diese Abweichung in dem Umstand, dass fast ohne Ausnahme die Temperatur- und Konzentrationsgrenzen nicht weit genug genommen sind, um übereinstimmende Resultate zu erlangen, zumal da, wie bereits Helmholtz[2]) bemerkt hat, kleine Tensionen schwer fehlerfrei zu bestimmen sind.

Die ganze Reihe von ziemlich oder sogar stark konzentrierten (aber immer noch ungesättigten) Lösungen von $CaCl_2$, deren Spannungen in Tafel C (S. 44) mitgeteilt sind, zeigen dagegen sehr deutlich zunehmende Werte für $\frac{p}{\pi}$, und stimmen also wenigstens qualitativ mit der thermodynamischen Formel überein, da diese Lösungen sämtlich bei der Verdünnung Wärme entwickeln.

Die Wüllnersche Regel hat für diese Lösungen gar keine Geltung, wie auch von Tamman vor kurzem gezeigt worden ist.

---

[1]) Pogg. Ann. **103**, 200.
[2]) Wied. Ann. **27**, 508.

Lösungen mit festem Salz. Kirchhoff hatte auch für diese Lösungen eine Beziehung zwischen der Lösungswärme des Salzes zur Sättigung und dem Verhältnisse $\frac{p}{\pi}$ gegeben.

Diese Formel war nur für ein Salz und eine Temperatur von Moutier[1]) bestätigt. Dagegen fand Tamman[2]) vielfach keine Übereinstimmung zwischen der Änderung des Verhältnisses $\frac{p}{\pi}$ mit der Temperatur und dem Zeichen der Lösungswärme. Es zeigt sich aber bei genauer Betrachtung seiner Angaben, dass er zwei Fehler begangen hat. Zuerst dehnt er seine Beobachtungen über die Verhältnisse $\frac{p}{\pi}$ bei konzentrierten Lösungen auf gesättigte Lösungen (wovon er thatsächlich keine Spannungen bestimmte) aus. Das ist durchaus nicht erlaubt, da bei ihnen mit der Temperatur auch die Konzentration sich ändert.

Zweitens betrachtet er entweder die Lösungswärme der wasserfreien Salze, während die Spannungen zu gesättigten Lösungen von Hydraten gehören, oder beachtet nicht den Unterschied im Vorzeichen, der zwischen der Lösungswärme in viel Wasser oder in zur Sättigung genügendem bestehen kann, welch letztere fast für kein Salz oder Hydrat bekannt ist. Nach allem besteht noch keine Veranlassung zur Revision der Kirchhoffschen Formel.[3])

Die Spannungen der gesättigten Lösungen von $CaCl_2.6H_2O$ (als der ersten beobachteten Serie) bieten dagegen sogar numerische Übereinstimmung mit der thermodynamischen Formel.

Ich ziehe aber vor, sie nicht mit der Kirchhoffschen Formel zu vergleichen, sondern mit derjenigen, welche van der Waals im Jahre 1885 für das Gleichgewicht eines Systems aus zwei Stoffen gegeben hat, welche zusammen einen festen Körper, eine Lösung und Dampf bilden, weil diese Formel, durch geeignete Teilung des Wärmewertes und durch Einführung der Zusammensetzung des Hydrats und der Lösung, die verschiedenen Zweige der Druckkurve darstellt, welche beim $CaCl_2.6H_2O$ gefunden sind.

Ich will sie hier nur in der etwas abgeänderten Form ableiten, welche die bei Salzen messbaren Wärmewerte enthält.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (4) **28**, 515.

[2]) Wied. Ann. **24**, 523 und Mém. Acad. Petersb. **35**, Nr. 9.

[3]) Duhem unternahm eine solche Revision (Ann. Scient. Ecole Normale (3) **4**, 381 und diese Zeitschr. **2**, 568), welche zu einer Formel führt, die vorläufig nicht anwendbar ist.

Betrachten wir das Hydrat $CaCl_2 . cH_2O$, und sei die gesättigte Lösung $CaCl_2 \approx xH_2O$. Denken wir uns dann die gewöhnlichen Lösungen, wobei $x > c$ (Zweig IIa oder IIb der Druckkurve), und eine Umsetzung, bezogen auf ein Molekül festes Hydrat. Dieses verbindet sich mit $(x-c)$-Molekül Dampf von der Spannung p zur Lösung. Die hierbei erfolgende Änderung der inneren Energie wird gleich sein der Summe der Energieänderungen bei Lösung von ein Molekül Hydrat in $(x-c)$-Molekül Wasser und der bei Kondensation von $(x-c)$-Molekül Wasserdampf.

Für den ersten Wert darf aber auch, wegen der Kleinheit der äusseren Arbeit, die gewöhnliche Lösungswärme genommen werden. Sie sei $= Q_c^x$, ferner die Kondensationswärme eines Moleküls Dampf $= q$. Die äussere Arbeit hierbei ist $pv = RT$, $KGM = \frac{RT}{423}$ Calorien $= 2\,T$ Calorien ($R = 846$ für eine molekulare Quantität); die innere Kondensationswärme ist also $q - 2\,T$ und die totale Energieänderung in Calorien:

$$(x-c)(q-2\,\mathrm{T}) + Q_c^x.$$

Die Volumänderung gleich dem Dampfvolum setzend, ist

$$(x-c)\,v = (x-c)\frac{846\,T}{p}.$$

Nach der bekannten thermodynamischen Gleichung:

$$T\frac{dp}{dt} - p = \frac{Q}{dv}$$

hat man also:

$$T\frac{dp}{dt} - p = \frac{423}{846}\,p\,\frac{(x-c)(q-2T)+Q_c^x}{(x-c)\,T} \text{ oder } \frac{dlp}{dt} = \frac{(x-c)\,q + Q_c^x}{2\,T^2\,(x-c)}, \quad (1)$$

worin $q = 18\,(606{\cdot}5 - 0{\cdot}695\,t)$.

Diese Formel (1) kann nun angewandt werden für die gesättigten Lösungen von $CaCl_2 . 6\,H_2O$. Aus Bestimmungen Thomsens und Persons kann man eine Kurve für die Lösungswärmen von $CaCl_2 . 6\,H_2O$ in 0 bis 200 H_2O ableiten und hieraus die Lösungswärmen bis zur Sättigung bei verschiedenen Temperaturen[1]) entnehmen. Damit und mit den aus Tafel B II entlehnten Werten von x sind berechnet die Werte von $\frac{dlp}{dt}$, welche andererseits abgeleitet wurden aus der experimentellen Kurve BOC Fig. 3.

Folgende Tabelle, worin Q den Zähler von Gleichung (1) vorstellt, giebt eine Übersicht dieser Rechnung.

[1]) Hier sollte eine Korrektion für die Temperaturdifferenz angebracht sein, welche jedoch vernachlässigt ist.

	t	p	x	Q_6^x	$(x-6)\,q$	Q	$\frac{dlp}{dt}$ berechnet	$\frac{dlp}{dt}$ beobachtet
Ast IIb	0°	18	10·37	— 6900	+ 47707	+ 40807	0·0626	0·055
	10°	32	9·49	— 7175	37665	30490	0·0545	0·047
	20°	52	8·28	— 7575	24320	17145	0·0438	0·043
	25°	62	7·52	— 7900	16120	8220	0·0305	0·026
	27°	64	7·13	— 8100	10580	2480	0·0122	0·012
	28°	64·5	6·93	— 8250	9825	1575	0·0094	positiv
Ast IIa	28·5°	65	6·81	— 8340	8550	+ 210	0·0014	+ 0
	29°	64·5	6·67	— 8435	7035	— 1400	— 0·012	negativ
	29·5°	64	6·46	— 8550	4850	— 3700	— 0·045	„
	30°	61	6·00	— 8900	0	— 8900	∞	∞

Für Temperaturen oberhalb 27° sind die Werte von $\frac{dlp}{dt}$ nicht aus der Kurve abgeleitet, weil die Richtungsänderung zu schnell ist, um ihren numerischen Wert mit einiger Sicherheit zu berechnen.

Die Gleichung (1) ist vollkommen bestätigt; speziell stimmt die Temperatur des Druckmaximums mit dem Punkte überein, wo die Transformationswärme gleich Null geworden ist.

Die geringe Ausdehnung des Astes IIa erklärt sich, wenn man die ansehnliche Grösse der Kondensationswärme des Wasserdampfes in Rechnung zieht. Bei geringem Wert von $(x-6)$ wird sie schon gleich der negativen Lösungswärme.

Für die Lösungen, wobei $x<6$ (Kurve CD, Fig. 3), kann man Gleichung (1) umsetzen in:

$$\frac{dlp}{dt}=\frac{(c-x)\,q+Q_c^x}{2\,T^2(c-x)}, \tag{1a}$$

worin Q_c^x die durch Kombination von $(6-x)$ Molekül Wasser mit einer Lösung $CaCl_2 \approx\approx x H_2O$ entwickelte Wärme bedeutet + die Wärme, entwickelt beim Festwerden von $CaCl_2 \approx\approx 6 H_2O$. Diese Werte sind beim Chlorcalcium immer positiv, aber noch nicht bekannt.

Aus Gleichung (1) erhält man durch Subtraktion von der Gleichung für Wasser:

$$\frac{dl\pi}{dt}=\frac{q}{2\,T^2}$$

eine Formel, analog der früher von Kirchhoff gegebenen:

$$\frac{dl\frac{p}{\pi}}{dt}=\frac{Q_c^x}{2\,T^2(x-c)}. \tag{2}$$

Auf $CaCl_2 . 6 H_2O$ angewandt, zeigt sie, dass für alle Punkte der Kurve BOC der Wert von $\frac{p}{\pi}$ mit wachsender Temperatur abnehmen muss, weil Q_c^x negativ ist (s. Taf. B II S. 42). Dies gilt sowohl für den Zweig IIa als für IIb. Der Unterschied beider wird also durch diese Formel nicht angezeigt. Sie erlangt indessen grössere Bedeutung, wenn die Lösungswärme zur Sättigung (Q_c^x) mit wachsender Konzentration von positiv in negativ übergeht. Dies geschieht z. B. auf der Kurve KL für $CaCl_2 . 2 H_2O$.

Für diese und die anderen Hydrate reichen aber die thermischen Daten nur aus, um die qualitative Übereinstimmung mit den Formeln (1) oder (2) zu zeigen.

Lösungswärme bis zur Sättigung bei anderen Salzen.

Die ausgedehnten Untersuchungen des Herrn Thomsen und die neueren des Herrn Pickering[1]) liefern für diesen Punkt keine Daten. Gewöhnlich wurde nur die Lösungswärme von 1 Mol. Salz in 100 bis 200 Mol. Wasser bestimmt, sowie einige Verdünnungswärmen zwar konzentrierter, aber nicht einmal für niedrigere Temperaturen gesättigter Lösungen. Wenn man diese Verdünnungswärmen vom flüssigen wasserfreien Salz, oder wenigstens von Lösungen grösstmöglicher Konzentration ausgehend bestimmt hätte, würde eine einzige Bestimmung der Lösungswärme des anhydrischen Salzes und eines jeden Hydrates hinreichen, um, mit Berücksichtigung einer Korrektion für den Temperaturunterschied, für alle diese Salze die Lösungswärme bis zur Sättigung für alle die Temperaturen zu berechnen, bei welchen eine gesättigte Lösungswärme überhaupt möglich ist.

Nun sind aber die Verdünnungswärmen für hohe Konzentrationen nicht bekannt und es verlieren deshalb die beiden Schlussfolgerungen des Herrn Thomsen jeden Wert für Lösungswärmen *bis zur Sättigung*, deren Grösse beim Gebrauch der Formeln (1) und (2) bekannt sein muss. Herr Thomsen fand: „Anhydrische Salze, welche unter Wärmeentbindung sich lösen, bilden Hydrate." — „Salze, welche keine Hydrate bilden, lösen sich unter Wärmebindung."

Dass diese Regeln für gesättigte Lösungen nicht genügen, folgt bereits daraus, dass jede Lösungswärme eines wasserfreien Salzes oder Hydrates notwendigerweise negativ wird, wenn die Lösung in hinreichend kleiner Wassermenge erfolgt, weil sie gleich der Schmelzwärme wird, wenn die Wassermenge auf Null herabsinkt.

[1]) Journ. Chem. Soc. 1886 und 1887.

Unter Verwertung dieses Gesichtspunktes für die Untersuchungen des Herrn Thomsen kann man zu einer Betrachtungsweise der Lösungswärmen bis zur Sättigung gelangen, bei welcher die scharfe Trennung zwischen den beiden Klassen des Herrn Thomsen verschwindet.

1. Kategorie: Hydratbildende Salze.

Als allgemeines Resultat der Untersuchungen kann man die Zunahme der Verdünnungswärme für Lösungen dieser Art bezeichnen; es wächst dieselbe von der konzentrierten zur verdünnten Lösung. Könnte man vom flüssigen Anhydrid ausgehen, so wäre wahrscheinlich die Wärmeentwickelung eine stetige Funktion der wachsenden Wassermengen, und die Verdünnungskurve, welche die Wärmemengen als Funktion der Zahl x der Wassermoleküle darstellt, würde eine Gestalt wie in Fig. 7 haben. Die Verdünnungswärmen von irgend einer Lösung aus findet man in dieser Figur, indem man eine neue Abscissenaxe durch den dieser Konzentration entsprechenden Punkt legt. Aus der Figur sieht man, dass die Kurve stets über diesen Axen bleibt, dass also die Verdünnungswärme stets positiv ist.

Einige Salze dieser Klasse — besonders Nitrate wie $Zn(NO_3)_2Cu(NO_3)_2$ — haben allerdings negative Verdünnungswärme ihrer Lösungen, sobald eine bestimmte untere Konzentration erreicht ist. Dann entspricht die vom wasserfreien Salz ausgehende Kurve der in Fig. 8. Es erscheint mir wahrscheinlich, dass dies die allgemeine Form der Kurve ist, dass aber meistens der absteigende Ast ABC erst bei so grossen Verdünnungen beginnt, dass eine genaue Bestimmung der in Frage kommenden Wärmemengen nicht möglich ist.

Will man durch Fig. 7 und 8 die *Lösungswärme* des wasserfreien Salzes oder eines Hydrates angeben, so muss man für jeden dieser Körper eine neue Abscissenaxe so hoch über OF ziehen, dass für wasserfreies Salz die Entfernung der Schmelzwärme entspricht. Für ein jedes Hydrat muss seine Schmelzwärme der Entfernung der neuen Axe bis zu dem Punkte von $OABC$ entsprechen, welcher die Zahl der Wassermoleküle in diesem Hydrate angiebt. Im allgemeinen liegen die neuen Axen um so höher, je wasserhaltiger das Hydrat ist; von ihrer Lage wird es abhängen, welche Teile der Kurve über und welche unter ihr befindlich sind.

Sowohl für wasserfreies Salz als für jedes Hydrat muss notwendigerweise ein Teil der Kurve unter der Axe liegen und muss also die Lösungswärme in genügend kleiner Wassermenge negativ sein; im übrigen können verschiedene Fälle vorkommen.

Es können die Lösungswärmen selbst für die höchsten Verdünnungen negativ bleiben, wenn die ganze Kurve unter der Axe liegt, sie können

positiv werden, wenn das für Lösung dienende Wasser vermehrt wird und es kann auch vorkommen (wenn die Kurve, Fig. 8, die Verdünnungswärmen angiebt), dass die Werte bei noch weiter vermehrter Wassermenge wieder negativ werden.

Gleiche Verschiedenheiten wird man für die Lösungswärmen bis zur Sättigung finden. Man braucht nur den Wert von Q_c^x für die bei irgend einer Temperatur in der gesättigten Lösung vorhandenen Molekülzahl zu suchen und die Korrektion für den Unterschied zwischen dieser Temperatur und der, für welche die Kurve $OABC$ bestimmt wurde.

Betrachtet man in dieser allgemeinen Weise die Lösungswärmen, dann wird das Verhalten der Salze, welche Thomsens erster Regel widersprechen, leicht verständlich.

So sind für Kupfer- und Zinknitrat alle bekannten Werte für die Lösungswärme des anhydrischen Salzes positiv, während die bekannten Werte für die Verdünnungswärme zuerst positiv sind, für grössere Wassermengen aber negativ werden. Die Verhältnisse können durch Fig. 8 dargestellt werden, jedoch ist der erste Teil der Kurve OA noch nicht bekannt und die Axe für die Lösungswärmen des wasserfreien Salzes liegt so, dass der obere Teil von OA sowie ABC oberhalb dieser Axe sich befinden.

Weiter sind für K_2CO_3, Na_2CO_3, NaJ, Na_2SO_4 alle bekannten Verdünnungswärmen negativ, alle Lösungswärmen positiv. Für sie ist OA ganz unbekannt und ABC liegt über der Axe für wasserfreies Salz.

Für $Sr(NO_3)_2$ endlich ist auch die Lösungswärme für wasserfreies Salz negativ. Der bekannte Teil von AB liegt also unter der Axe. Für das Hydrat mit $4\,H_2O$ werden die Werte ebenfalls negativ, aber grösser sein.

2. Kategorie. Die Salze der zweiten Klasse bilden keine Hydrate und folgen, soweit dies geprüft ist, der Regel, dass sowohl alle Verdünnungswärmen als alle Lösungswärmen negativ sind, doch ist es sehr zweifelhaft, ob diese Regel noch für sehr konzentrierte Lösungen Gültigkeit hat.

Das Beispiel des Natriumnitrats wird dies zeigen. Unter den von Thomsen untersuchten Salzen ist es das einzige, dessen Schmelzwärme man kennt; für ein Molekül ist sie gleich 5355 Calorien. Die Lösungswärme schwankt nach Thomsen für 6 bis 200 Moleküle Wasser von — 2934 bis — 5030 Calorien. Unter Berücksichtigung der Schmelzwärme folgt daraus, dass die Verdünnungswärme des flüssigen Salzes mit je 6 bis 200 Moleküle H_2O positiv sein und von 2420 auf 325 Calorien sinken würde. Dagegen musste notwendigerweise die Verdünnungswärme mit 0 bis 6 Molekülen H_2O von 0 auf 2420 Calorien steigen und daher wird die Kurve der Verdünnungswärmen für dieses Salz dieselbe Form wie $OABC$ in Fig. 8

haben. Die Konzentration, von der man ausgeht, sowie die zugefügte Wassermenge wird darüber entscheiden, ob die Verdünnungswärme positiv oder negativ ist.

Verfrüht wäre es, dieses Ergebnis für alle wasserfreien Salze verallgemeinern zu wollen; vielleicht giebt es deren, für welche der Kurventeil AO nicht existiert, weil die Verdünnungswärme von Anfang an negativ ist. Jedoch sieht man an dem Verhalten des Natriumnitrats, dass es Salze der zweiten Klasse giebt, deren Kurve gleiche Form mit der der Salze aus der ersten Gruppe hat. In diesem Falle lässt sich weiter erwarten, dass Salze vorkommen, deren Lösungswärme auch nicht für alle Konzentrationen negativ ist.

Für Natriumnitrat scheint dieser Wert selbst für hohe Konzentrationen noch negativ zu sein, aber für andere Salze kann die Axe der Lösungswärmen die Kurve OAB unterhalb des Wendepunktes A schneiden, und in diesem Falle ist die Lösungswärme positiv für alle Wassermengen, welche grösser sind, als die beim Schnittpunkte.

Wir kommen also zu dem Schlusse, dass es keine scharfe Grenze zwischen hydratbildenden und nichtbildenden Salzen giebt. Es scheint nur, dass die Kurve für die Verdünnungswärmen beim Ausgang von flüssigem wasserfreien Salz, einen Höhepunkt erreicht, der bei anhydrischen Salzen einer kleineren Wassermenge entspricht als bei hydratbildenden, so dass man beinahe stets ausschliesslich positive Verdünnungswärmen bei Kategorie 1 und negative bei Kategorie 2 findet, wenn man nicht sehr stark konzentrierte Lösungen untersucht.

Weiter schneidet die Axe für die Lösungswärmen, selbst für die des wasserfreien Salzes, die eben genannte Kurve meistens unterhalb des Scheitels bei Salzen aus Kategorie 1, so dass also die Lösungswärmen für kleine Wassermengen negativ, für grössere aber positiv sind. Bei sehr hohen Verdünnungen kann der Wert zuweilen nochmals negativ werden.

Für die Hydrate eines derartigen Salzes liegt die Axe um so höher, je wasserreicher dasselbe ist. Die Lösungswärme bleibt also um so mehr negativ für die meisten Lösungen und bei sehr wasserreichen Hydraten liegt die ganze Kurve unter der Axe, es werden daher alle Werte negativ.

Für keine Hydrate bildende Salze ist die Lösungswärme zwar gewöhnlich für alle Konzentrationen negativ, man darf aber nach den vorstehenden Untersuchungen bei einigen dieser Salze ein abweichendes Verhalten erwarten.

Erörtern wir nun die Bedeutung dieser Betrachtungsweise der Lösungswärmen auf die Anwendung der Formeln (1) und (2).

Die Änderung des Verhältnisses $\frac{p}{\pi}$ mit der Temperatur hängt nach

Formel (2) unmittelbar vom Vorzeichen der Lösungswärme bis zur Sättigung ab.

Für die hydratbildenden Salze darf man erwarten, dass, falls die Löslichkeit mit der Temperatur steigt, $\frac{p}{\pi}$ so lange wächst, als die Lösungen nicht zu konzentriert sind, bei Annäherung an den Schmelzpunkt aber abnehmen wird.

Für ihre niederen Hydrate wird beides noch beobachtet werden, für ihre höheren aber wird fast immer $\frac{p}{\pi}$ längs der ganzen Spannungskurve für gesättigte Lösungen abnehmen und ebenso werden sich die meisten Salze verhalten, welche keine Hydrate bilden.

Formel (1) dient hauptsächlich zur Auffindung des Kurvenastes IIa, auch hier soll sie dazu Anwendung finden.

Gelegentlich der Untersuchung des $CaCl_2 . 6H_2O$ wurde der Schluss gezogen (S. 52), es sei dieser Ast für hydratische Salze sehr klein. Für wasserfreie Salze wie $CaCl_2$, welche Hydrate bilden können, wird die Lösungswärme meistens nur bei sehr kleinen Wassermengen negativ sein, so dass auch hier das Temperaturintervall für Ast IIa nur klein ist. Dagegen ist für nichthydratbildende Salze die Lösungswärme fast stets negativ, und nimmt man an, dass sie zumeist vom Schmelzpunkt ab mit steigender Wassermenge wächst, so kann man auch annehmen, dass eine beträchtliche Wassermenge erforderlich ist, ehe die negative Lösungswärme der Kondensationswärme dieser Wassermenge gleich wird. Ast IIa wird sich daher über ein um so grösseres Temperaturintervall erstrecken, je grösser die Schmelzwärme und je kleiner das Anwachsen des Wassergehaltes der Lösung unterhalb ihres Schmelzpunktes ist.

Das Druckintervall für Kurve IIa darf wohl für die meisten anhydrischen Salze beträchtlich angenommen werden. Der Dampfdruck des Salzes selbst ist bei dessen Schmelzpunkt fast stets unbeträchtlich, während andererseits für sehr konzentrierte Lösungen, welche wenig unter diesem Punkte existenzfähig sind, die Tensionen sehr hoch sein werden, weil diese Temperaturen ziemlich hoch liegen. Sehr wahrscheinlich fallen die Tensionen des Astes IIa innerhalb eines verhältnismässig kleinen Temperaturintervalles, von mehreren Atmosphären beim Tensionsmaximum, bis fast zu Null beim Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes.

Der Zweig IIa der Tensionskurve der gesättigten Lösungen kann also am leichtesten bei wasserfreien Salzen mit niedrigem Schmelzpunkt erhalten werden.

Der normale Verlauf der Kurve kann bei wasserfreien Salzen mit hohem Schmelzpunkt durch folgende Umstände gestört werden:

1) Beim Durchgang durch die kritische Temperatur des Wassers.
2) Durch den Beginn merkbarer Verdampfung des Salzes.
3) Durch dessen anfangende Zersetzung.
4) Durch Entmischung der Lösung.

§ 6. Thermodynamische Beziehungen für die Konzentration der Lösungen im Gleichgewicht mit festem Salze und Dampf.

Fast zu gleicher Zeit haben Le Chatelier[1]) und van der Waals eine Formel für die Konzentrationsänderungen gesättigter Lösungen gegeben. Letztere habe ich in meinen Abhandlungen über die Gashydrate mitgeteilt und für die Lösungen in Gleichgewicht mit $HBr \,.\, 2\,H_2O$ und Gas[2]) bestätigen können. Sie kann auch für Salzlösungen anwendbar gemacht werden.

Nehmen wir dazu Formel (1), S. 51, in der Gestalt:

$$T\frac{dp}{dt} - p = p\,\frac{Q}{2\,T(x-c)},$$

wo Q den Überschuss an innerer Energie von $(x-c)$-Molekül Dampf und ein Molekül $CaCl_2 \,.\, cH_2O$ über die Lösung $CaCl_2 \backsim xH_2O$ bedeutet. Sei nun Q_1 die innere Verdampfungswärme eines Moleküls Wasser aus einer unendlichen Menge Lösung vom Gehalt $CaCl_2 \backsim xH_2O$, dann hat man ebenfalls

$$T\left(\frac{dp}{dt}\right)_x - p = p\,\frac{Q_1}{2\,T}$$

oder nach Subtraktion:

$$\frac{dlp}{dt} - \left(\frac{dlp}{dt}\right)_x = \frac{Q-(x-c)\,Q_1}{2\,T^2\,(x-c)}. \qquad (3)$$

Nun können wir Q so zerlegen, dass sie Q_1 enthält. Man kann nämlich $(x-c)$ Moleküle Dampf und ein Molekül $CaCl_2 \,.\, cH_2O$ in sehr vielfacher Weise zur Lösung $CaCl_2 \backsim xH_2O$ umsetzen. Man löst z. B. zuerst ein Molekül Salz in einer Menge bereits vorhandener Lösung $CaCl_2 \backsim xH_2O$, und dann die $(x-c)$ Moleküle Dampf in dieser Lösung. Nun entwickelt, falls man von vornherein die Menge dieser Lösung gross genug nimmt, um eine Änderung ihrer Zusammensetzung durch den einen oder andern Lösungsvorgang fast auszuschliessen, beim Lösen des Dampfes sich eine innere Wärme gleich $(x-c)\,Q_1$. Bezeichnet man mit $Q_c^{\infty x}$ die molekulare innere Lösungswärme für $CaCl_2 \,.\, cH_2O$ in einer unendlich grossen Menge gesättigter Lösung, so hat man

[1]) Compt. rend. **100**, 50. 1885.
[2]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **6**, 343 und 355. 1886.

$$Q = (x - c)\, Q_1 + Q_c^{\infty x}.$$

Führt man diesen Wert von Q in Gleichung (3) ein, so gewinnt man den Ausdruck:

$$\frac{dlp}{dt} - \left(\frac{dlp}{dt}\right)_x = \frac{Q_c^{\infty x}}{2\,T^2(x-c)}, \qquad (4)$$

dessen erstes Glied so umgeformt werden kann, dass es einen Wert für $\frac{dx}{dt}$ liefert. Es ist nämlich die Tension der gesättigten Lösung eine Funktion von x und t, man hat also:

$$\frac{dlp}{dt} = \left(\frac{dlp}{dt}\right)_x + \left(\frac{dlp}{dx}\right)_t \times \frac{dx}{dt}$$

und durch Substitution in (4):

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{dx}{dlp}\right)_t \times \frac{Q_c^{\infty x}}{2\,T^2\,(x-c)}. \qquad (5)$$

Allerdings kann der Wert der Lösungswärme in unendlich grosser Menge gesättigter Lösung nicht direkt beobachtet werden. Man erhält aber leicht zu beobachtende oder zu berechnende Werte, wenn man diese Lösungswärme teilt in die eines Moleküles Hydrat in $(x - c)$ Molekülen Wasser und der Wärmemenge, welche zur Trennung dieser $(x - c)$ Moleküle flüssigen Wassers von einer unendlichen Menge gesättigter Lösung notwendig ist.

Der erste Wert erscheint in Formel (1) als Q_c^x, der zweite kann mit Hilfe der Kurve, welche die Werte von Q_c^x darstellen, leicht gewonnen werden. Nimmt man z. B. $CaCl_2 . 6\,H_2O$, so sind die Lösungswärmen Q_6^x negativ, ihre Kurve hat die Gestalt AE, Fig. 9. Sei $OC = 6$, $OD = x$, so stellt CA die Schmelzwärme des Hydrates, DE die Lösungswärme in $(x - 6)\,H_2O = Q_6^x$ dar.

Nimmt man einen Wert x', der etwas grösser als x ist, so ist $Q_6^{x'} - Q_6^x$ die Verdünnungswärme der Lösung $CaCl_2 \approx\approx x H_2O$ zur Lösung $CaCl_2 \approx\approx x'.H_2O$ und zwar ist sie positiv, weil $Q_6^{x'}$ weniger negativ als Q_6^x ist. Für ein Molekül Wasser hat sie den Wert

$$\frac{Q_6^{x'} - Q_6^x}{x' - x}.$$

Geht man zum Grenzwert über, für welchen die Menge der Lösung $CaCl_2 \approx\approx x H_2O$ unendlich gross ist, so wird die Wärmemenge, welche durch Hinzukommen von 1 Mol. H_2O zu einer Lösung $CaCl_2 \approx\approx x H_2O$ ohne Konzentrationsänderung entsteht, gleich $\frac{dQ_6^x}{dx}$ und die zur Trennung

von $x - c$ Molekülen flüssigen Wassers von einer solchen Lösung verbrauchte Wärme gleich $(x-c)\frac{dQ_6^x}{dx}$ sein. Nach dem vorstehend gesagten hat man dann die Gleichung

$$Q_c^{\alpha x} = Q_c^x - (x-c)\frac{dQ_c^x}{dx},$$

deren erstes Glied der rechten Seite $= -DE$ ist und deren zweites Glied gefunden wird, wenn man bei E eine Tangente an die Kurve legt und dieselbe bis zum Schnitte mit der Ordinate der Schmelzwärme CA verlängert. EF ist gleich CD und entspricht also $x-c$ und $BF = (x-c)tg\,BEF = (x-c)\frac{dQ_c^x}{dx}$, demnach $Q_c^{\alpha x} = -DE - FB = -CB$.

Die Lösungswärme $Q_c^{\alpha x}$ eines Moleküls Hydrat in unendlich viel gesättigter Lösung ist demnach gleich dem Stück der Schmelzwärme-Ordinate, begrenzt durch die Tangente, welche man für den Punkt der gesättigten Lösung an die Kurve der Lösungswärmen legt.

Kennt man die Kurve der Lösungswärmen für reines Wasser, so lassen sich daraus die Werte von $Q_c^{\alpha x}$ leicht herleiten.

Wir wollen nun die allgemeinen Folgerungen aus Formel (5) hinsichtlich der Konzentration der gesättigten Lösung ziehen und zwar soll hier $\frac{dx}{dt}$ durch $\frac{dS}{dt}$ ersetzt werden, weil man gewohnt ist, die Konzentration in Teilen oder Molekülen Salz auf 1 oder 100 Teile oder Moleküle Wasser auszudrücken. Formel (5) lautet alsdann:

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{dS}{dlp}\right)_T \times \frac{Q_c^{\alpha x}}{2\,T^2(x-c)}. \qquad (6)$$

In dieser Gleichung ist $\left(\frac{dS}{dlp}\right)_T$ stets negativ, weil sich bei konstanter Temperatur die Tension mit steigender Konzentration vermindert; $x-c$ kann positiv und negativ sein. Wenn dieser Ausdruck positiv ist, d. h. also bei Lösungen, welche mehr Wasser als das Hydrat enthalten, und welche bisher einzig bekannt waren, ist das Zeichen von $\frac{dS}{dt}$ das umgekehrte von $Q_c^{\alpha x}$. Ist $x < c$, liegen also Lösungen mit geringerem Wassergehalt als im Hydrat vor, so sind sowohl $\frac{dS}{dlp}$ als $x-c$ negativ und deshalb $\frac{dS}{dt}$ und $Q_c^{\alpha x}$ von gleichem Vorzeichen.

Für die Lösungen mit mehr Wasser als im festen Hydrat stimmt dieses Resultat mit der Formel von Le Chatelier; für die anderen Lö-

sungen nur, wenn man darin $CaCl_2.6H_2O$ annimmt und die Löslichkeit darauf berechnet, was ich nicht für erlaubt erachte (siehe § 2).

In der alten Formel von Le Chatelier kommt statt $Q_c^{\infty x}$ die gewöhnliche Lösungswärme Q_c^x vor. Neuerdings[1]) hat er aber dafür den Wert $Q_c^{\infty x}$ substituiert, ohne jedoch damit der Formel eine Gestalt zu geben, die für gesättigte Lösungen grosser Konzentrationen Anwendung finden kann.[2])

Formel (6) ist allgemein anwendbar und stimmt auch gut mit den beobachteten Werten für die Lösungen, welche mit $CaCl_2.6H_2O$ bis nahe an dessen Schmelzpunkt im Gleichgewicht sind. Folgende Tabelle macht dies ersichtlich.

t	p	$\left(\frac{dp}{dS}\right)_T$	$(x-c)$	$Q_c^{\infty x}$	$\frac{dS}{dt}$	
	mm				berechnet	beobachtet
0°	1·944	— 0·056	4·37	— 8250	0·44	0·50
10°	3·456	— 0·066	3·49	— 8300	0·78	0·70
20°	5·616	— 0·083	2·28	— 8450	1·46	1·50
25°	6·696	— 0·128	1·52	— 8650	1·68	1·70

Die Berechnung des Wertes $\left(\frac{dp}{dS}\right)_T$ bietet die meiste Schwierigkeit, weil die Wüllnersche Regel für konzentrierte Lösungen gar keine Geltung hat.

Nimmt man aber die Gültigkeit der Baboschen Regel für kleine Temperaturdifferenzen an ($\frac{p}{\pi}$ = konstant bei konstanter Konzentration), dann lässt sich der Wert $\frac{dp}{dS}$, für eine bestimmte Temperatur und für die Konzentration der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung, ableiten, indem man die Spannungen einer etwas mehr und einer etwas weniger konzentrierten Lösung bei der nämlichen Temperatur berechnet, aus den für diese Konzentrationen bei einer etwas höheren und etwas niedrigeren Temperatur beobachteten Spannungen der gesättigten Lösung.

Die Werte von $Q_c^{\infty x}$ sind aus der Kurve für die Werte von Q_6^x, wie oben angegeben ist, abgeleitet.

Die Formel (6) gilt eigentlich nur für die beim Dampfdruck gesät-

[1]) Compt. rend. **104**, 682 und Recherches experim. et theor. sur les équil. chim. 1888, pag. 50.

[2]) Über diesen und andere Punkte dieser Abhandlung hat sich eine Diskussion mit Herrn Le Chatelier entwickelt, s. Compt. rend. **108**, 565, 744, 801, 1013, 1015.

tigten Lösungen. Die Bestimmungen unterhalb 165° geschahen aber bei Atmosphärendruck. Die Differenz ist zu klein um in Rechnung gezogen zu werden.

Für die Lösungen, für welche $x < c$ ist, sind die Werte für $Q_6^{\infty x}$ nicht bekannt. Gleichwohl besteht qualitative Übereinstimmung mit Formel (6), weil sie stark negativ sind und der Gehalt an $CaCl_2$ mit sinkender Temperatur zunimmt.

Mögliche Änderungen des Wertes von $\frac{dS}{dt}$. Aus der Betrachtung der in § 5 abgeleiteten allgemeinen Kurve (Fig. 8) für die Werte der gewöhnlichen Lösungswärme (Q_c^x) lassen sich nun auch die möglichen Änderungen im Zeichen von $Q_c^{\infty x}$ ableiten, welche über die möglichen Änderungen im Zeichen von $\frac{dS}{dt}$ entscheiden.

Man beachte hierfür die graphische Darstellung dieser Werte in Fig. 9.

Es zeigt sich dann, dass, wenn man vom Schmelzpunkte eines Hydrats übergeht auf den Ast I ($x < c$) zu niedrigeren Temperaturen und stets abnehmenden Werten von x — der Wert von $Q_c^{\infty x}$ stets kleiner negativ wird und zuletzt gleich Null werden kann. Ob und wann dies geschieht, hängt sowohl von der Gestalt der Kurve für die Lösungswärmen, wie von ihrem Abstande von der Abscissenaxe ab.

Wenn also Ast I der Löslichkeitskurve weit genug unter dem Schmelzpunkt des Hydrats verfolgt werden könnte, würde die Möglichkeit bestehen, dass $Q_c^{\infty x} = 0$ und somit $\frac{dS}{dt} = 0$ würde, sowie bei noch niedrigerer Temperatur $Q_c^{\infty x} = +$ und somit $\frac{dS}{dt} = +$, d. h. dass der Salzgehalt mit sinkender Temperatur wieder abnahm. Eine solche Änderung würde aber jedenfalls sehr langsam stattfinden, und nur möglich sein durch den Einfluss der Temperatur auf die Lösungswärme, weil sonst bei Rückkehr zu grösseren Werten von x auch das Zeichen von $Q_c^{\infty x}$ sich wieder umkehren würde.

Vom Schmelzpunkte an hat für den Ast II der Löslichkeitskurve ($x > c$, welche Lösungen sowohl bei anhydrischen Salzen wie bei Hydraten bestehen können) im Anfang jedenfalls $Q_c^{\infty x}$ einen negativen Wert. Wenn es anhydrische Salze giebt, für welche die Lösungswärme Q_0^x in negativer Richtung mit zunehmenden Werten von x wächst, würde auch $Q_0^{\infty x}$ immer negativ sein und also $\frac{dS}{dt}$ immer positiv bleiben, und der Salzgehalt der Lösung vom Schmelzpunkte herunter imemr abnehmen. Wenn aber, was

für die Mehrzahl der Hydrate, und ohne Zweifel (S. 55) für einzelne anhydrische Salze der Fall ist, die Kurve der Lösungswärmen die Gestalt von Fig. 8 hat, so liegt die Möglichkeit vor, dass der Wert von $Q_c^{\infty x}$ von negativ durch Null zu positiv übergeht, und, infolge des Einflusses der Temperatur auf die Lösungswärme, positiv bleibt. Vom Schmelzpunkte aus würde dann, übergehend zu niedrigeren Temperaturen, der Salzgehalt der Lösung auf dem Zweige II zuerst abnehmen (IIa), weiter wieder zunehmen (IIb). Dieser Umstand wird eher bei niedrigen als höheren Hydraten vorkommen, weil erstere gemeinschaftlich für einen Teil ihrer gesättigten Lösungen positive Werte von Q_c^x besitzen, d. h. die Kurve $OABC$ in Fig. 8 durch die Abscissenaxe für die Lösungswärme geschnitten wird.

Während aber Q_c^x bereits positiv ist, wenn der Wassergehalt der gesättigten Lösung bei niedriger Temperatur gross genug geworden ist, kann $Q_c^{\infty x}$ auch noch negativ sein. Dies ist z. B. der Fall beim $CaCl_2 . 2H_2O$.

Übrigens kann $Q_c^{\infty x}$ auch positiv werden, ohne dass Q_c^x je einen positiven Wert erlangt.

Es herrscht bis jetzt aber ein so vollständiger Mangel an Beobachtungen über Lösungswärmen zur Sättigung, dass bei den meisten Salzen, wo sich auf Zweig II eine Änderung der Wertes von $\frac{dS}{dt}$ zeigt, es unsicher ist, ob dies mit der Änderung im Zeichen der Lösungswärme stimmt.

Wenn man die Werte von S in absteigender Richtung zunehmen lässt (um die Vergleichbarkeit mit den Spannungskurven beizubehalten), kann die Kurve Figur 10 die allgemeine Gestalt der Löslichkeitskurve eines Salzhydrats vorstellen, mit den Richtungsänderungen auf den beiden Zweigen, welche beobachtet wurden, oder deren Möglichkeit aus der thermodynamischen Formel vorhergesagt werden konnte.

Alle diese Zweige werden aber wohl bei keinem einzigen Hydrate vorkommen. Für die anhydrischen Salze können die Zweige Ia und Ib nicht bestehen und man sollte hier die Löslichkeit nicht auf 100 Teile Wasser, sondern auf 100 Teile Lösung beziehen, weil sonst die Kurve nicht bis zum Schmelzpunkt durchgezogen werden kann.

Zweig Ib ist noch niemals beobachtet.

Die Zahl der Salze, welche die Kurvenäste IIa und IIb aufweisen, ist eng begrenzt, es giebt ihrer wenige, deren Verhalten genau bekannt ist. Ausser wasserfreiem Na_2SO_4 sind es einige Kalksalze: das Propionat,[1])

[1]) Monatsh. für Chem. 8, 603.

das Butyrat,[1]) Valerat,[2]) Capronat,[3]) ferner valeriansaures[2]) und capronsaures[3]) Baryum, sowie buttersaures Zink.[4]) Bei allen nimmt die Löslichkeit, wenn man von niederen Temperaturen ausgeht, zuerst ab, durchschreitet ein Minimum und wächst sodann. Werte von $Q_c^{x\,x}$ sind nicht bekannt, über Q_c^x weiss man, dass Q_c^x für Lösungen von Na_2SO_4, welche dem Aste IIb angehören, positiv ist. Für buttersauren Kalk würde Q_c^x für niedere Temperaturen (Ast IIb) positiv,[5]) für höhere (Ast IIa) negativ[6]) sein. Allem Anscheine nach besteht Übereinstimmung mit der thermodynamischen Formel.

Für eine grosse Zahl von Salzen ist bis jetzt nur Ast IIb bekannt. Ausser den längst bekannten (Na_2CO_3, $SrSO_4$, $CeSO_4$, ThS_2O_8) gehören dahin viele Sulfate mit keinem oder wenigem Hydratwasser (Étard), ferner xylidinsaures[7]) und isobuttersaures[8]) Zink, isobuttersaurer Kalk mit $1\,H_2O$,[9]) welches oberhalb 80° besteht, und endlich die Kalksalze der Essigsäure,[10]) Dipropyl-[11]) und Diäthylessigsäure.[12]) Für isobuttersauren Kalk zeigte Herr Le Chatelier, dass Q_1^x positiv ist, für einige andere dieser Salze weiss man nur, dass dieser Wert für nicht gesättigte Salze positiv ist.

Das Verhalten des wasserfreien Natriumsulfats, welches dieser Gruppe anzugehören schien, für welches aber Herr Tilden den ersten Teil des Astes IIa nachwies, lässt bei fortgesetztem Studium auch für die anderen Salze den Nachweis hoffen, dass einem Minimum der Löslichkeit wieder ein Anwachsen derselben folgt, wenn man zu höheren Temperaturen fortschreitet.

Ast IIb wird auch bei Calciumsulfat und einigen organischen Kalk- und Barytsalzen aufgefunden.[13]) Auch für diese Salze konnte die Löslichkeitskurve nur bis zum Minimum verfolgt werden, weshalb Ast IIa unbekannt ist. Indessen bieten diese Salze noch eine andere Eigentümlichkeit dar. Unterhalb einer relativ niedrigen Temperatur (35° für $CaSO_4.2\,H_2O$) vermindert sich die Löslichkeit, welche bei sinkender Temperatur gestiegen war, bei weiterhin abnehmender Temperatur, nach-

---

[1]) Lieb. Ann. **213,** 65 und Compt rend. **104,** 474. [2]) Monatsh. f. Chemie **9,** 317. [3]) Monatsh. f. Chemie **9,** 592. [4]) Berl. Ber. **11,** 1790. [5]) Compt. rend. **104,** 474. [6]) Compt. rend. **104,** 679. [7]) Berl. Ber. **10,** 860. [8]) Berl. Ber. **11,** 1790. [9]) Compt. rend. **104,** 474. [10]) Monatsh. f. Chemie **8,** 600. [11]) Monatsh. f. Chemie **9,** 321. [12]) Monatsh. f. Chemie **9,** 599.

[13]) *Ba*- und *Ca*-Salz der Bernsteinsäure und Isobernsteinsäure. Monatsh. **7,** 266.
Ca-Salz der Isovaleriansäure und Methyläthylessigsäure „ **8,** 566.
Ba-Salz der Ameisensäure und Essigsäure „ **8,** 599.
Ca-Salz der Isoheptylsäure Lieb. Ann. **209,** 336.

dem sie ein Maximum erreicht hatte. Man muss erwarten, dass die Verdünnungswärme $Q_c^{\infty x}$, welche für IIb positiv ist, für den neuen Zweig IIc negativ wird, nachdem sie durch 0 hindurchgegangen ist. Nach Herrn Berthelot[1]) trifft dies für die gewöhnliche Verdünnungswärme (Q_c^x) des Calciumsulfates zu. Man darf dieses Maximum der Löslichkeit, welches in der stetigen Kurve eines Salzes auftritt, übrigens nicht mit dem Maximum verwechseln, welches beim Schnitt der Kurven zweier Hydrate vorkommt, deren eine aufsteigt, während die andere absteigt. Im letzteren Falle, z. B. bei Na_2SO_4, Na_2CO_3, $Th(SO_4)_2$ hat man eine plötzliche Richtungsänderung der Kurve, entsprechend plötzlichem Wechsel in der Verdünnungswärme. Im vorliegenden Fall verlaufen beide Änderungen stetig, weil es sich um ein und dasselbe System handelt, dessen Gleichgewicht sich gradweise ändert.

---

[1]) Mécan. Chim. 1, 131. Die Wärmemengen sind sehr klein und nur mit Hilfe einer komplizierten Reaktion zu bestimmen.

Über Molekularvolumina aromatischer Verbindungen.[1])

Von

Sigmund Feitler.

(Mit 3 Holzschnitten.)

Im Anschluss an die Arbeit von F. Neubeck[2]) habe ich auf Veranlassung von Prof. Dr. Lothar Meyer die Molekularvolumina der Halogensubstitutionsprodukte des Benzols und des Toluols in derselben Weise untersucht, wie Neubeck die Volumina dieser Kohlenwasserstoffe selbst und ihrer Nitro- und Amidoabkömmlinge bestimmte. Ich habe Chlor-, Brom- und Jodbenzol, vom Toluol aber nur die Chlor- und Bromsubstitutionsprodukte untersucht, da die jodierten Toluole zu hoch sieden und zu leicht sich zersetzen. Auf die Abkömmlinge der Xylole habe ich ebenfalls verzichtet, da die für Untersuchungen dieser Art unerlässliche völlige Reinheit der Stoffe kaum erreichbar erschien, auch die sichere Bestimmung ihrer Konstitution voraussichtlich auf Schwierigkeiten gestossen sein würde.

Auf die Reinheit des Materials wurde die grösste Sorgfalt verwendet. Mit Ausnahme des Jodbenzols, das Herr Stud. Fulda die Gefälligkeit hatte zu bereiten, habe ich alle untersuchten Stoffe aus reinstem Material selbst dargestellt und dabei nur solche Methoden in Anwendung gebracht, welche keine Isomeren entstehen liessen. Diese Methoden sollen bei den einzelnen Stoffen, teils um ein Urteil über die Reinheit derselben zu ermöglichen, teils zur Empfehlung des Verfahrens genau beschrieben werden.

Die Methode der Untersuchung war die von Neubeck angewandte. Die aus Jenenser Thermometerglas gefertigten Ramsayschen,[3]) von Prof. Lothar Meyer verbesserten Gefässchen[4]) Fig. 1 wurden in einem Kol-

[1]) Auszug aus des Verfassers Inaugural-Dissertation. Tübingen. 1889.

[2]) Diese Zeitschr. **1**, 649. 1887. [3]) Chem. Soc. Journ. **35**, 463. 1879.

[4]) In dem Abdrucke der Neubeckschen Arbeit (diese Zeitschr. **1**, 652) ist aus Versehen die Fig. 1 verkehrt, das untere Ende zu oberst abgedruckt worden. Die Figur ist daher hier wieder beigefügt.

ben der von Frederic D. Brown[1]) beschriebenen Form Fig. 2 am Rückflusskühler im Dampfe der Flüssigkeit unter regelmässig variiertem Drucke erhitzt, bis das Ausfliessen der Flüssigkeit für längere Zeit aufhörte. Das Volumen wurde unmittelbar als Funktion des Druckes, also der Dampfspannung der Flüssigkeit, bestimmt. Dies Verfahren ist darum der Beziehung beider Grössen auf gleiche Temperatur, d. h. der Messung der Dichte beim Siedepunkte, vorzuziehen, weil sich die Veränderungen des Druckes viel genauer als die der Temperatur messen lassen; denn einem Unterschiede von einem Grade im Siedepunkte entspricht in der Regel ein solcher von 10 bis 15 oder 20 Millimetern in der Dampfspannung. Es wurde jedoch stets auch die Temperatur an einem mit dem Luftthermometer sorgfältig verglichenen Thermometer von Dr. H. Geisslers Nachfolger abgelesen.

Fig. 1.

Jede Beobachtungsreihe wurde mindestens einmal wiederholt, namentlich um zu erfahren, ob sich die Substanz während des Erhitzens geändert habe. In den Tafeln sind jedoch die Beobachtungen der verschiedenen Reihen nach der Grösse des beobachteten Druckes und nicht nach Zeitfolge ihrer Ausführung zusammengestellt. Ihre gute Übereinstimmung zeigt, dass keine störende Zersetzung eingetreten war. Der kubische Ausdehnungskoeffizient des Jenenser Glases wurde nach Weidmann[2]) $\beta = 0{\cdot}0000237$ angenommen, das Volum der Gefässe durch Auswägung mit destilliertem Wasser von verschiedener Temperatur ermittelt. Alle Dichtigkeitsbestimmungen beziehen sich auf Wasser von 4°. Die Wägungen sind nicht auf den leeren Raum reduziert.

Fig. 2.

Die Molekulargewichte wurden nach den von Lothar Meyer und Karl Seubert berechneten Atomgewichten bestimmt.

Versuchsergebnisse.

Chlorbenzol C_6H_5Cl. Molekulargewicht = 112·19.

Dasselbe wurde aus reinem Anilin, das aus einer grösseren Portion herausfraktioniert war, nach dem Verfahren von Sandmeyer[1]) gewonnen.

[1]) Roy. Soc. Proc. **26**, 238. 1877.
[2]) Inaugural-Dissertation. Jena 1886.
[3]) Ber. d. d. ch. Ges. **17**, 1634.

Behufs Darstellung der Kupferchlorürlösung wurden 250 Teile $CuSO_4 + 5\,H_2O$, 120 Teile $NaCl$ und 500 Teile H_2O zum Sieden erhitzt, dann 1000 Teile konzentrierte Salzsäure und 130 Teile Cu in Form von Spänen oder kleinen Stücken zugesetzt und in einem Kolben mit lose aufgesetztem Stopfen bis zur Entfärbung erhitzt. Die vom übrigen Kupfer und vom Bodensatz in eine vorher mit Kohlensäure gefüllte, gewogene Flasche abgezogene Lösung wird mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis alles zusammen 2036 Teile ausmacht. Die Lösung enthält dann ca. 10% Kupferchlorür. Sie hält sich in einer verschlossenen Flasche sehr lange, besonders wenn man die Luft durch Kohlensäure verdrängt.

Um die Diazobenzolchloridlösung darzustellen, wurde ein Gemisch von 90 g Anilin, 201 g konzentrierter Salzsäure und 600 g Wasser stark abgekühlt, einige Eisstücke hinzugefügt und eine ebenfalls stark gekühlte Lösung von 77 Teilen Natriumnitrit in 180 Teilen Wasser nach und nach unter Umschwenken in das Anilinchlorhydrat eingetragen. Gleichzeitig wurden in einem mit Tropftrichter und Rückflusskühler versehenen Kolben 450 g der Kupferchlorürlösung zum Sieden erhitzt und in die heisse Flüssigkeit unter oftmaligem Umschwenken die Diazobenzolchloridlösung zutropfen gelassen, dann noch ca. ½ Stunde erhitzt, das Chlorbenzol mit Wasserdampf abdestilliert, behufs Reinigung von etwa entstandenem Phenol mit Kalilauge gewaschen und aus der alkalischen Lösung nochmals mit Wasserdämpfen übergetrieben, sodann mittelst Scheidetrichters geschieden, über Chlorcalcium längere Zeit getrocknet und schliesslich destilliert. Es wurde als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten, welche bei $B_0 = 761{\cdot}76$ mm den konstanten Siedepunkt 132·02 hatte.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert	Siedepunkt in Graden des Luftthermometers	Spezifisches Gewicht	Molekularvolumen
52·8	52·30	1·06600	105·24
61·6	56·20	1·06082	105·76
99·8	70·60	1·04935	106·91
190·5	87·20	1·02968	108·96
208·5	89·90	1·02594	109·35
273·5	97·20	1·01589	110·44
372·8	106·44	1·00611	111·51
373·2	106·44	1·00634	111·48
457·2	113·34	0·99861	112·35
477·2	114·56	0·99734	112·48
485 7	116·59	0·99726	112·50
55·7	119·87	0·99070	113·24
564·2	119·57	0·99036	113·28
633·3	125·14	0·98371	114·05

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert	Siedepunkt in Graden des Luftthermometers	Spezifisches Gewicht	Molekularvolumen
655·8	125·32	0·98302	114·13
761·8	132·02	0·97778	114·74

Jungfleisch[1]) fand für das Molekularvolumen des Chlorbenzols 114·795, also fast übereinstimmend mit meiner Zahl.

Schiff[2]) fand 114·27 bis 114·28. Da das Schiffsche Präparat aus Benzol durch Chlorieren dargestellt war, so ist es möglich, dass trotz oftmaliger Destillation demselben Spuren von Dichlorbenzol beigemischt waren. Es würde dies den etwas höheren Siedepunkt, die grössere Dichte und also auch das etwas kleinere Molekularvolumen erklären.

Brombenzol C_6H_5Br. Molekulargewicht = 156·58.

In einem mit Steigrohr versehenen Kolben wurden 125 g $CuSO_4 + 5H_2O$, 360 g KBr, 800 g H_2O, 110 g konzentrierte Schwefelsäure und 200 g Cu bis zur annähernden Entfärbung gekocht, hierauf wurden 93 g Anilin hinzugesetzt, wieder bis fast zum Kochen erhitzt und aus einem Tropftrichter unter öfterem Schütteln 77 g $NaNO_2$, gelöst in 400 g H_2O, zutropfen gelassen.

Nach Beendigung des Zusatzes wurde noch eine Zeit lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, das Brombenzol mittelst Wasserdampf abdestilliert, erst mit Wasser, dann mit Natronlauge geschüttelt, aus alkalischer Lösung nochmals mittelst Wasserdampf übergetrieben, vom Wasser geschieden, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Es bildete eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit und hatte bei $B_0 = 758·64$ mm den konstanten Siedepunkt 156·60°.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert	Siedepunkt in Graden des Luftthermometers	Spezifisches Gewicht	Molekularvolumen
98·9	90·30	1·39642	112·13
101·5	91·00	1·39554	112·20
194·5	109·85	1·36999	114·29
200·4	110·60	1·36961	114·32
272·9	119·92	1·35553	115·51
302·8	123·43	1·35105	115·89
361·1	129·12	1·34167	116·70
396·5	132·42	1·33755	117·06
460·8	137·50	1·33076	117·66

[1]) Jahr. Ber. 1867, S. 36 und Compt. rend. **64**, 911.
[2]) Lieb. Ann. **220**, 71.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert	Siedepunkt in Graden des Luftthermometers	Spezifisches Gewicht	Molekularvolumen
478·6	138·75	1·32832	117·88
574·5	145·64	1·31843	118·76
580·1	145·54	1·31878	118·73
655·9	150·12	1·31150	119·39
669·6	151·38	1·31036	119·49
758·6	156·60	1·30278	120·19
767·1	157·02	1·30223	120·24

Weger[1]) fand für das Molekularvolumen des Brombenzols 119·70, Andrieenz[2]) 119·91.

Jodbenzol C_6H_5J. Molekulargewicht = 203·36.

Dasselbe wurde nach der Methode von Griess[3]) in der von Sandmeyer[4]) und später von Neumann[5]) vorgeschlagenen Form dargestellt. In einem Gemisch von 200 g reiner konzentrierter Schwefelsäure mit 1 l Wasser wurden 48 g Anilin gelöst, zu dieser Lösung unter Kühlung durch eingetragene Eisstücke eine wässerige Lösung von 43 g Kaliumnitrit gegeben und nach kurzem Stehen eine konzentrierte Lösung von 130 g Jodkalium hinzugefügt. Der Kolben wurde nun stehen gelassen, bis die Stickstoffentwickelung beendet war und sodann wurde das Jodbenzol mittelst Wasserdampf überdestilliert. Bei dieser Reaktion bilden sich stets harzige Produkte; es wurde die Destillation so lange fortgesetzt, bis das Destillat sich durch dieselben verunreinigt zeigte. Nach mehrmaligem Waschen und Schütteln mit Natronlauge zeigte sich das Produkt noch schwach rot gefärbt; es wurde längere Zeit im Dunkeln über Chlorcalcium stehen gelassen und sodann abdestilliert. Vor den Versuchen wurde dasselbe einer nochmaligen Destillation unterworfen. Es war dann nur hell rosa gefärbt und hatte bei einem Barometerstand von $B_0 = 755·75$ mm den konstanten Siedepunkt von 188·36°. Trotzdem durch die Kapillare statt Luft Kohlendioxyd eingelassen wurde, färbte sich das Jodbenzol beim öfteren Erhitzen schwach rot. Doch konnte auch dann noch, bei einer zweiten Versuchsreihe, kein merklicher Einfluss auf die Ergebnisse der Untersuchung beobachtet werden.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert	Siedepunkt in Graden des Luftthermometers	Spezifisches Gewicht	Molekularvolumen
102·8	121·33	1·67567	121·36
108·9	122·43	1·67276	121·57

[1]) Lieb. Ann. **221**, 71. [2]) Ber. d. d. ch. Ges. **6**, 443. [3]) Jahr. Ber. 1866, S. 447. [4]) Ber. d. d. ch. Ges. **17**, 1634. [5]) Lieb Ann. **241**, 35.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert	Siedepunkt in Graden des Luftthermometers	Spezifisches Gewicht	Molekularvolumen
187·4	137·29	1·65013	123·24
197·0	139·38	1·64619	123·53
285·4	151·91	1·62788	124·92
286·4	151·70	1·62660	125·02
382·0	161·82	1·61180	126·17
387·8	162·01	1·60941	126·36
471·3	168·83	1·59763	127·29
493·0	170·87	1·59668	127·36
555·2	174·38	1·58976	127·92
565·1	175·64	1·58814	128·05
650·2	181·31	1·58013	128·70
665·8	182·59	1·57686	128·96
755·7	188·36	1·56682	129·79
768·8	188·66	1·56528	129·92

Orthochlortoluol $C_6H_4CH_3Cl$. Molekulargewicht = 126·16.

Reines *o*-Toluidin, von C. A. F. Kahlbaum bezogen, wurde zur Verwandlung in Acettoluidin mit einem Molekulargewichte Eisessig und einem halben Molekulargewichte Essigsäureanhydrid in einem mit Steigrohr versehenen Kolben andauernd erhitzt, bis eine herausgenommene Probe völlig erstarrte und, in Wasser aufgerührt, das Filtrat mit Natronlauge versetzt, keine Fällung von Toluidin zeigte. Die in einer Schale erstarrte Masse wurde etwas mit Wasser gewaschen und mittelst Saugpumpe von der Flüssigkeit abgesogen. Sodann wurden die festen Stücke zerrieben, aus möglichst wenig Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt war, umkrystallisiert. Das aus 500 g *o*-Toluidin, 280 g Eisessig und 238 g Essigsäureanhydrid erhaltene *o*-Acettoluid hatte einen Schmelzpunkt von 109°. Beilstein und Kuhlberg[1]) fanden denselben zu 107°.

Es wurde sodann mittelst reiner konzentrierter Salzsäure dasselbe verseift, indem in einen grossen Überschuss der heissen Säure (etwa das Zehnfache der berechneten Menge) das *o*-Acettoluid portionenweise eingetragen wurde. Nachdem längere Zeit zum Sieden erhitzt war, wurde die Flüssigkeit ausgegossen und so das *o*-Toluidinchlorhydrat krystallisiert erhalten. Aus demselben wurde das *o*-Chlortoluol auf dieselbe Weise dargestellt, wie das Chlorbenzol aus dem salzsauren Anilin. Es wurden folgende Mengenverhältnisse angewendet: 450 g Cu_2Cl_2, 140 g *o*-Toluidinchlorhydrat, 201 g konzentrierte Salzsäure, 600 g H_2O und 77 g $NaNO_2$,

[1]) Lieb. Ann. **156**, 77.

gelöst in 180 g Wasser. Das *o*-Chlortoluol bildete eine stark lichtbrechende Flüssigkeit und hatte den konstanten Siedepunkt von 159·38° bei $B_0 =$ 760·07 mm. Es blieb auch nach öfterem Erhitzen wasserhell.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert	Siedepunkt in Graden des Luftthermometers	Spezifisches Gewicht	Molekularvolumen
98·0	93·20	1·00970	124·95
106·2	95·20	1·00742	125·22
191·0	112·12	0·99048	127·37
193·6	112·83	0·98991	127·45
278·8	123·82	0·97728	129·09
279·4	123·32	0·97874	128·90
375·4	133·32	0·96765	130·38
390·1	134·21	0·96620	130·57
479·1	141·87	0·95873	131·59
485·0	142·34	0·95807	131·68
558·9	147·73	0·95260	132·44
577·1	148·78	0·95136	132·61
661·4	154·00	0·94555	133·42
665·8	154·30	0·94547	133·44
760·1	159·38	0·93952	134·28
765·1	159·48	0·93948	134·29

Orthobromtoluol $C_6H_4CH_3Br$. Molekulargewicht = 170·55.

Auch hier wurde zuerst aus dem reinen *o*-Toluidin das *o*-Acettoluid dargestellt und dasselbe auf die gleiche Art gereinigt und dann verseift, wie bereits beim *o*-Chlortoluol angegeben wurde. Aus dem in Wasser gelösten salzsauren *o*-Toluidin wurde die freie Base durch möglichst konzentrierte Sodalösung abgeschieden. Das *o*-Toluidin wurde mittelst des Scheidetrichters getrennt und die zurückbleibende Flüssigkeit wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und das *o*-Toluidin über geglühter Pottasche getrocknet. Nach dem Destillieren wurde das Toluidin als vollkommen farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von ganz konstantem Siedepunkt erhalten. Die Überführung des *o*-Toluidins in das *o*-Bromtoluol geschah auf dieselbe Art, wie die Überführung des Anilins in Brombenzol.

Es wurden folgende Mengen in Anwendung gebracht: 175 g $CuSO_4 + 5H_2O$, 506 g KBr, 1125 g H_2O, 156 g konzentrierte reine H_2SO_4, 281 g Cu, 150 g *o*-Toluidin, 138 g KNO_2, gelöst in 563 g H_2O.

Es sei hier bemerkt, dass bei fast allen Präparaten, um genügende Mengen zu erhalten, die hier angeführten Quantitäten mehrere Mal, gewöhnlich dreimal, verarbeitet wurden. Das *o*-Bromtoluol war ebenfalls

farblos, stark lichtbrechend. Der Siedepunkt lag bei $B_0 = 753{\cdot}91$ mm bei 180·33°. Nach längerem und wiederholtem Erhitzen färbte es sich schwach gelb, ohne aber andere Versuchsergebnisse zu liefern als vorher.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert	Siedepunkt in Graden des Luftthermometers	Spezifisches Gewicht	Molekularvolumen
40·2	91·00	1·33535	127·72
46·0	93·50	1·33327	127·92
127·8	119·83	1·29903	131·29
152·1	125·22	1·29453	131·75
255·7	141·46	1·27168	134·11
257·1	141·67	1·27117	134·17
351·4	152·32	1·25682	135·70
352·0	152·74	1·25752	135·62
448·6	161·03	1·24600	136·88
471·7	163·08	1·24252	137·26
546·3	168·15	1·23568	138·02
581·5	170·68	1·23240	138·39
628·7	173·60	1·22797	138·89
657·8	174·87	1·22574	139·14
753·9	180·33	1·21861	139·95
771·3	181·22	1·21744	140·09

Metachlortoluol $C_6H_4CH_3Cl$. Molekulargewicht = 126·16.

Die Darstellung dieses Präparats war ungemein umständlich und zeitraubend.

Da bei den Arbeiten von Lellmann und Klotz[1]) sich gezeigt hatte, dass das *o*-Acettoluidin sich leichter chlorieren lässt und eine etwas bessere Ausbeute liefert, als das entsprechende Paraderivat, so wurde vom *o*-Toluidin ausgegangen und dieses auf bekannte Weise in das *o*-Acettoluid übergeführt und dann gereinigt. Versuche, das *o*-Acettoluid in einer Lösung in 50prozent. Essigsäure zu chlorieren, lieferten, trotz vielfältiger Abänderung, immer ölige Produkte, die beim Rühren mit dem Glasstabe zuerst butterartige Konsistenz annahmen und dann krystallinisch erstarrten; doch konnte aus diesem Gemisch durch Umkrystallisieren aus den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Eisessig, Alkohol, Äther, keine einheitliche Substanz gewonnen werden. Nach diesen Versuchen wurden nun je 50 g *o*-Acettoluid in 250 g Eisessig gelöst (mehr auf einmal zu verarbeiten ist nicht ratsam) und in die mittelst Eiswasser gekühlte Lösung so lange Chlor eingeleitet, bis die ganze Masse fest zu werden begann. Um die Wirkung des Chlors zu mildern, wurde es mit Kohlendioxyd verdünnt,

[1]) Ann. **231**, 317.

indem durch ein T-Rohr beide Gase in gleichem Tempo eingeführt und das Gemisch in den Kolben geleitet wurde. Sowohl das Chlor, als auch das Kohlendioxyd wurden zuerst durch Wasser gewaschen und mittelst zweier mit Schwefelsäure gefüllter Waschflaschen getrocknet. Sodann wurde das rein weiss aussehende *m*-Chlor-*o*-Acettoluid vom Eisessig abgesaugt, trocknen gelassen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es hatte dann einen Schmelzpunkt von 140°, während das ursprüngliche Produkt einen solchen von 138° hatte. Aus dem Filtrat konnte mit Wasser noch eine geringe Menge minder reineren Produkts ausgefällt werden, doch liess sich dieses nach mehrmaligem Umkrystallisieren ebenfalls völlig reinigen. Aus 390 g *o*-Acettoluid erhielt ich 355 g reines *m*-Chlor-*o*-Acettoluid. Dieses wurde in einem mit hohem Steigrohr versehenen Kolben verseift, indem es in einen ziemlichen Überschuss (der fünffachen Menge der angewandten Verbindung) heisser Salzsäure portionenweise eingetragen und andauernd gekocht wurde. Es löste sich zuerst das *m*-Chlor-*o*-Acettoluid in der kochenden Salzsäure auf und dann krystallisierte das *m*-Chlor-*o*-Toluidinchlorhydrat in perlmutterglänzenden Schüppchen aus. Dieses wurde von der Salzsäure abgesaugt, mit Salzsäure gewaschen und getrocknet. 355 g *m*-Cl-*o*-Acettoluid ergaben 220 g *m*-Chlor-*o*-Toluidinchlorhydrat. Das salzsaure *m*-Cl-*o*-Acettoluid wurde in heissem Wasser gelöst, mit einer konzentrierten Sodalösung versetzt, worauf sich das *m*-Chlor-*o*-Toluidin zuerst ölig ausschied und mittelst Wasserdampf übergetrieben ein farbloses Öl bildete, das zu einer weissen, schön krystallisierenden Masse erstarrte, die bei 29° zu einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit schmolz. Es wurde mittelst Fliesspapier abgetrocknet, sodann fein zerrieben und zwischen Fliesspapier längere Zeit in der Presse gelassen, doch erwies es sich als vollkommen trocken. Wegen des niederen Schmelzpunktes der Basis empfiehlt es sich, alle diese Manipulationen in der Kälte vorzunehmen, da man sonst leicht Verluste erleidet und die ohnedies schlechte Ausbeute dadurch noch herabgedrückt wird. Aus 220 g *m*-Chlor-*o*-Toluidinchlorhydrat wurden 115 g reines *m*-Chlor-*o*-Toluidin gewonnen. Nun wurde die Amidogruppe herausgeschafft, wozu sich das Äthylnitrit am geeignetsten zeigte. Dasselbe wurde nach einer Vorschrift von Feldhaus[1]) wie folgt dargestellt:

500 g KNO_2 wurden mit 1 l 45prozent. Alkohol übergossen und in die gut gekühlte Lösung ein Gemenge aus 500 g konzentrierter H_2SO_4, 500 g H_2O und 500 g Alkohol mittelst Tropftrichter zufliessen gelassen.

Das abgeschiedene Äthylnitrit, in Alkohol gelöst, wurde mittelst

[1]) Ann. **126**, 71.

Scheidetrichter von der übrigen Masse getrennt. Versuche haben ergeben, dass es am günstigsten sei, zu dem in Alkohol gelösten *m*-Chlor-*o*-Toluidin auf 10 g der Basis 80 g Alkohol, 10 g Äthylnitrit und 8 g konzentrierter Schwefelsäure hinzuzufügen, entsprechend auf je zwei Mol. Gew. der Basis drei Mol. Gew. Schwefelsäure. Stets wurden 50 g der Basis auf einmal verarbeitet. Nach den früher angegebenen Verhältnissen wurden diese in 400 g Alkohol gelöst, 40 g reine konzentrierte Schwefelsäure dazugegeben und langsam in dem auf einem Wasserbade erhitzten, mit Rückflusskühler versehenen Kolben mittelst Tropftrichter 50 g Äthylnitrit zufliessen gelassen. Nachdem die heftige Einwirkung vorüber war, wurde noch ca. 1 Stunde erhitzt, die Hauptmenge des Alkohols dann abdestilliert, der dunkel gefärbte Rückstand mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Produkt mittelst Wasserdampf übergetrieben und so das *m*-Chlortoluol als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten. Der abdestillierte Alkohol kann wieder zur Auflösung neuer Mengen Toluidin verwendet werden, doch muss man denselben schliesslich mit sehr viel Wasser versetzen, da er erhebliche Mengen des Produkts aufgelöst enthält, was sich schon am Geruch kund giebt. Ebenso wurde das Wasser, welches sich beim Übertreiben der Basis in der Vorlage kondensiert hatte, wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet, der Äther abdestilliert und so noch lohnenswerte Mengen *m*-Chlortoluol erhalten. Das etwas gelblich gefärbte Produkt wurde nun aus alkalischer Lösung nochmals mit Wasserdampf behandelt, um Kresole und ätherartige Verbindungen des Kresols zu entfernen, sodann mit Zinnchlorür und Salzsäure geschüttelt, aus der sauren Lösung mittelst Wasserdämpfen übergetrieben und so vollkommen farblos erhalten. Auch hier hatte sich die Erfahrung bewahrheitet, dass die Eliminierung der Amidogruppe in der Orthostellung am schlechtesten, besser in der Para-, am besten jedoch in der Metastellung vor sich geht. Da sich hier die Amidogruppe zum Chlor in der Parastellung befand, ging der Prozess hier viel glatter vor sich und lieferte nicht so viel harzige Produkte, als das entsprechende Bromprodukt. Auf diese Weise wurden 50 g reines *m*-Chlortoluol erhalten.

Bei $B_0 = 756 \cdot 52$ mm siedet es bei $162 \cdot 20°$.

Dieses Produkt begann sich beim Erhitzen bald gelblich zu färben, doch auch hier ergaben wiederholte Versuche übereinstimmende Resultate, und nichts liess auf eine dadurch erfolgte Störung schliessen.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert	Siedepunkt in Graden des Luftthermometers	Spezifisches Gewicht	Molekularvolumen
112·5	99·64	0·99404	126·92
114·5	100·55	0·99254	127·11

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert	Siedepunkt in Graden des Luftthermometers	Spezifisches Gewicht	Molekularvolumen
203·6	117·09	0·97564	129·31
205·8	117·20	0·97560	129·31
288·6	127·72	0·96402	130·87
290·9	127·92	0·96398	130·87
373·9	136·24	0·95500	132·10
379·9	137·29	0·95310	132·37
470·4	144·49	0·94628	133·32
470·8	144·49	0·94606	133·35
565·9	151·17	0·93870	134·40
573·7	151·28	0·93822	134·47
649·4	156·09	0·93315	135·20
661·8	156·50	0·93259	135·28
756·5	162·20	0·92723	136·06
766·7	162·59	0·92652	146·16

Metabromtoluol $C_6H_4CH_3Br$. Molekulargewicht = 170·55.

Für die Darstellung dieser Verbindung wurde das billigere *p*-Toluidin als Ausgangsprodukt gewählt und weder der von Grete,[1]) noch der von Wroblesky[2]) vorgeschlagene Weg eingehalten. 500 g *p*-Toluidin wurden auf bekannte Weise in *p*-Acettoluid verwandelt, dieses durch Umkrystallisieren gereinigt und so ein Produkt erhalten, das bei 153° schmolz. Riche und Bérard[3]) geben den Schmelzpunkt dieser Substanz zu 145° an. Das *p*-Acettoluid wurde dann in so viel 50prozent. Essigsäure gelöst, dass sich auch in der Kälte nichts davon ausschied und die theoretische Menge Brom hinzugefügt.

Versuche ergaben, dass für je 10 g *p*-Acettoluid 200 g Essigsäure erforderlich seien, zu welchen 11 g vorher mit dem gleichen Gewichte Essigsäure versetzten Broms mittelst Tropftrichter zufliessen gelassen wurden. Nachdem das Ganze eine Zeit sich selbst überlassen worden, wurde das *m*-Brom-*p*-Acettoluid in Form feiner, weisser Nadeln durch Wasser gefällt, von der Flüssigkeit abfiltriert und getrocknet. Nach dem Trocknen aus Wasser umkrystallisiert, zeigte es einen Schmelzpunkt von 118°. Der Gang wird etwas vereinfacht, indem das Umkrystallisieren erspart und auch an Essigsäure viel weniger gebraucht wird, wenn man nach der Bromierung das Ganze eine Nacht über in der Kälte stehen lässt. Es krystallisiert dann der grösste Teil der reinen Bromverbindung in schönen, grossen, glänzenden Krystallen aus, während die Mutterlauge zur Auf-

[1]) Lieb. Ann. **177**, 231.
[2]) Lieb. Ann. **168**, 155.
[3]) Compt. rend. **57**, 54.

lösung neuer Mengen *p*-Acettoluid verwendet werden kann. Es empfiehlt sich aber, die Mutterlauge nicht öfter als dreimal zu verwenden, da sonst die Ausbeute an *m*-Brom-*p*-Acettoluid bedeutend herabgemindert wird. Die letzte Mutterlauge wird dann auch mit Wasser gefällt und nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren erhält man auch hier noch ein ganz reines Produkt. Die Verseifung des *m*-Brom-*p*-Acettoluids geschah ganz wie bei dem entsprechenden Chlorderivat. Die Krystalle von *m*-Brom-*p*-Toluidinchlorhydrat wurden von der Mutterlauge abgesaugt, mit konzentrierter Salzsäure gewaschen und getrocknet. Um die kleinsten Spuren beigemengten Dibromtoluidins zu entfernen, wurde die Masse in kaltem Wasser gelöst, wobei sich nur das *m*-Brom-*p*-Toluidinchlorhydrat auflöst, während das Dibromprodukt fast ganz ungelöst zurückbleibt. Beim Konzentrieren der Lösung durch Eindampfen schieden sich nur noch kleine Mengen des Dibromids in Form von Flocken aus. Sobald sich diese Flocken zeigten, wurde die Flüssigkeit durch ein Faltenfilter filtriert, was einigemal erforderlich war. War die Lösung genügend eingeengt, so wurde sie, noch heiss, mit konzentrierter Salzsäure versetzt und so das salzsaure *m*-Brom-*p*-Toluidin rein erhalten. Aus 500 g *p*-Toluidin erhielt ich 615 g *p*-Acettoluid, das ebenfalls in Portionen zu je 50 g verarbeitet wurde, und daraus 580 g *m*-Brom-*p*-Acettoluid und aus diesem 430 g *m*-Brom-*p*-Toluidinchlorhydrat. Dieses wurde in Wasser aufgelöst und mit konzentrierter Sodalösung versetzt. Da sich das Salz in kaltem Wasser schwer löst, wurde heisses Wasser hinzugefügt, wobei ein Teil der Krystalle schon vor dem Zufügen der Sodalösung zu einem braunen Öl von penetrantem Geruch schmolz. Dieses Öl ging fast farblos mit Wasserdämpfen über. Bei der Untersuchung erwies es sich als Metabromparatoluidin. Das Salz dissociiert sich also beim Auflösen in Wasser, rascher beim Einleiten von Wasserdampf, teilweise, wobei die freie Basis übergeht und die Salzsäure zurückbleibt. Das salzsaure Salz fing bei 205° an, sich etwas zu bräunen, schmolz bei 210° teilweise und war bei 216° vollständig zersetzt. Die durch Sodalösung gefällte Basis wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther gewonnen, der Äther wurde abdestilliert, die Basis über geglühter Pottasche längere Zeit stehen gelassen und dann abdestilliert. Sie ging bei 242° als farblose Flüssigkeit über. Es wurden 275 g *m*-Brom-*p*-Toluidin erhalten.

Die Amidogruppe wurde auf ganz dieselbe Weise weggeschafft, wie beim *m*-Cl-*o*-Toluidin und ebenso wurde auch die weitere Behandlung und Reinigung des *m*-Bromtoluols auf dieselbe Art ausgeführt. Ich erhielt so 125 g *m*-Bromtoluol vom Siedepunkt 183·67°; $B_0 = 759 \cdot 46$ mm. Dieses Produkt blieb auch beim öfteren Erhitzen vollkommen farblos.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert	Siedepunkt in Graden des Luftthermometers	Spezifisches Gewicht	Molekularvolumen
36·9	92·50	1·31997	129·21
54·8	99·94	1·31132	130·06
135·6	125·22	1·27915	133·33
156·1	128·22	1·27527	133·74
233·5	141·15	1·25851	135·52
242·1	142·30	1·25719	135·66
293·6	148·67	1·24852	136·60
334·5	153·58	1·24261	137·24
407·9	160·08	1·23364	138·25
422·8	161·42	1·23202	138·43
510·7	168·05	1·22240	139·52
537·9	169·80	1·21857	139·96
612·3	174·57	1·21229	140·68
670·8	178·38	1·20790	141·20
756·3	183·18	1·20095	142·01
759·5	183·67	1·20082	142·03

Parachlortoluol $C_6H_4CH_3Cl$. Molekulargewicht = 126·16.

Die Darstellung des *p*-Chlortoluols aus *p*-Toluidin ist ganz identisch mit der des *o*-Chlortoluols aus dem *o*-Toluidin.

Es wurde nach dem Übertreiben mit Wasserdämpfen behufs weiterer Reinigung, sowohl aus alkalischer als auch aus saurer Lösung wieder mit Wasserdämpfen destilliert.

In Anwendung kamen je: 675 g Cu_2Cl_2, 156 g *p*-Toluidin, 301 g konzentrierte Salzsäure, 900 g H_2O, 150 g KNO_2, gelöst in 270 g H_2O.

Da das von Kahlbaum bezogene *p*-Toluidin vollkommen rein war, wurde dasselbe ohne weitere Reinigung angewandt. Das *p*-Chlortoluol war farblos, hatte einen Siedepunkt bei $B_0 = 756·41$ mm von 162·30°. In der Winterkälte erstarrte es vollkommen zu schönen, langen, weissen Krystallen, was die vollständige Reinheit desselben beweist, da bei geringen Beimischungen, wie Beilstein anführt, das Krystallisieren verhindert wird. Ein Splitterchen eines Krystalles in eine eben abdestillierte Fraktion geworfen, machte dieselbe in kürzester Zeit vollkommen erstarren. Herr Professor Seubert bestimmte den Schmelzpunkt und war so freundlich, mir mitzuteilen, dass sowohl Schmelz- als auch Erstarrungspunkt bei 7·4° liegen, während Hübner und Majert[1]) denselben zu + 6·5° angeben.

[1]) Ber. d. d. ch. Ges. **6**, 794.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert	Siedepunkt in Graden des Luftthermometers	Spezifisches Gewicht	Molekularvolumen
74·2	88·20	1·00006	126·08
94·6	94·60	0·99501	126·79
175·1	112·12	0·97697	129·13
189·7	114·86	0·97388	129·54
277·2	126·22	0·96174	131·18
289·8	127·92	0·96100	131·28
369·2	135·93	0·95235	132·47
374·8	136·04	0·95169	132·56
456·0	143·24	0·94373	133·68
459·5	142·82	0·94407	133·63
547·6	150·03	0·93685	134·66
566·1	150·76	0·93572	134·83
659·5	156·92	0·92897	135·81
662·7	157·23	0·92915	135·78
756·4	162·30	0·92360	136·60
763·9	162·49	0·92290	136·70

Schiff[1]) fand für eine Mischung von wenig Ortho- und viel Paraverbindung 134·91. Dieser Wert fällt wohl zwischen die von mir gefundenen Werte für das Ortho- und Parachlortuol, doch liegt er dem *o*-Produkt viel näher, als der Paraverbindung. Das Präparat war von Kahlbaum bezogen und wahrscheinlich durch Chlorieren von Toluol hergestellt. Da hier keine einheitliche Substanz vorliegt, so scheint die Abweichung von den von mir gefundenen Werten eine Folge der Mischung zu sein; doch stimmen auch hier die Werte leidlich gut überein.

Parabromtoluol $C_6H_4CH_3Br$. Molekulargewicht = 170·55.

Das *p*-Bromtoluol war aus dem *p*-Toluidin auf dieselbe Weise gewonnen und gereinigt, wie das *o*-Bromtoluol aus dem *o*-Toluidin. Es erstarrte sofort nach dem Destillieren zu schönen, farblosen Krystallen, die einen Schmelpunkt von 26° zeigten.

Hübner und Wallach[2]) fanden denselben erheblich höher, zwischen 28° bis 29° liegend.

Der Siedepunkt lag bei 183·57°; $B_0 = 758·05$ mm.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert	Siedepunkt in Graden des Luftthermometers	Spezifisches Gewicht	Molekularvolumen
59·0	102·18	1·30098	131·09
60·2	107·05	1·29218	131·99

[1]) Lieb. Ann. **220**, 71.
[2]) Lieb. Ann. **154**, 293.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert	Siedepunkt in Graden des Luftthermometers	Spezifisches Gewicht	Molekularvolumen
141·7	125·82	1·26850	134·45
154·1	128·22	1·26459	134·86
229·7	140·52	1·25001	136·43
233·7	140·63	1·24920	136·53
320·5	151·49	1·23526	138·07
324·2	152·32	1·23477	138·12
421·7	161·43	1·22275	139·48
431·5	161·62	1·22214	139·55
532·1	169·51	1·21150	140·77
540·7	170·00	1·21040	140·90
623·5	174·87	1·20339	141·72
646·4	176·52	1·20120	141·98
758·0	183·57	1·19306	142·95
774·5	184·65	1·19195	143·08

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Um die Abhängigkeit des Molekularvolumens einer Verbindung vom Druck sofort zu übersehen, ist es am besten, die graphische Methode zu wählen. Trägt man auf einer als Horizontalaxe angenommenen Geraden die Drucke, bei welchen die Molekularvolume der Substanzen bestimmt wurden, von einem als Anfangspunkt gewählten Punkt auf, errichtet in den betreffenden Punkten Senkrechte, deren Längen dem bei diesem Druck beobachteten Molekularvolumen proportional sind, so erhält man eine Reihe von Punkten, durch deren Verbindung eine Kurve entsteht, welche uns die gesuchte Abhängigkeit erkennen lässt. So wurden die Kurven erhalten, die in Fig. 3 gezeichnet sind. Aus dem Umstande, dass die Kurven stets eine steigende Tendenz haben, lässt sich sofort ersehen, dass bei allen diesen Kurven, also allen untersuchten Verbindungen, das Molekularvolumen mit wachsendem Druck steigt. Dieses Ansteigen der Kurven findet aber nicht in dem Masse statt, als der Druck zunimmt, so dass der Druck rascher wächst, als das Molekularvolumen. Ganz das gleiche war bei den Neubeckschen Beobachtungen der Fall, aus denen des Vergleichs und der besseren Übersicht wegen zwei Kurven, die für das Benzol und Toluol, in die Figur aufgenommen und dort mit (N) bezeichnet wurden. Bei der Betrachtung der drei Kurven für das Chlor-, Brom- und Jodbenzol findet man, dass die Kurve für das Brombenzol der des Chlorbenzols viel näher liegt, als der des Jodbenzols. Betrachten wir die anderen Kurven, so muss es auffallen, dass zwischen den drei Isomeren der Chlor- und Bromverbindungen des Toluols eine vollständige Analogie

herrscht. Sowohl bei den Chlor-, als auch bei den Bromtoluolen kommt zuerst die Kurve für die Orthoverbindung. Dieser folgt in beiden Reihen in verhältnismässig grossem Abstand die für die Metaverbindung und schliesslich, sehr nahe daran, die für die Paraverbindung. Von den drei isomeren Chlor- und Bromtoluolen hat also stets die Orthoverbindung das kleinste, die Paraverbindung das grösste Molekularvolumen. Das Molekularvolumen der Metaverbindung fällt stets zwischen beide hinein, jedoch so, dass es der Paraverbindung viel näher kommt, wie der Orthoverbindung. Dieselben Beziehungen hat bereits Neubeck für die von ihm untersuchten Substanzen gefunden und dürfte nach den Ergebnissen meiner Arbeit sich dieses Gesetz als ein allgemeines erweisen, nachdem es bereits für Verbindungen, welche die Gruppen NO_2, NH_2, CH_3, Cl, Br enthalten, nachgewiesen ist. Diese Verhältnisse finden sich wieder, wenn wir die Substanzen bei irgend einem, nicht nur bei Atmosphärendruck vergleichen. Zu diesem Zwecke wurden durch Interpolation die Werte für das Molekularvolumen ermittelt, die den fraglichen Drucken entsprechen. Dabei gelangt man auf graphischem Wege auch hier rascher zum Ziel, als durch Rechnung. Um die Fehler möglichst klein zu machen, wurden die Kurven in ziemlich grossem Massstab gezeichnet, als Abscissen die gewünschten Drucke aufgetragen, in diesen Punkten die Ordinaten errichtet und dieselben dann abgemessen.

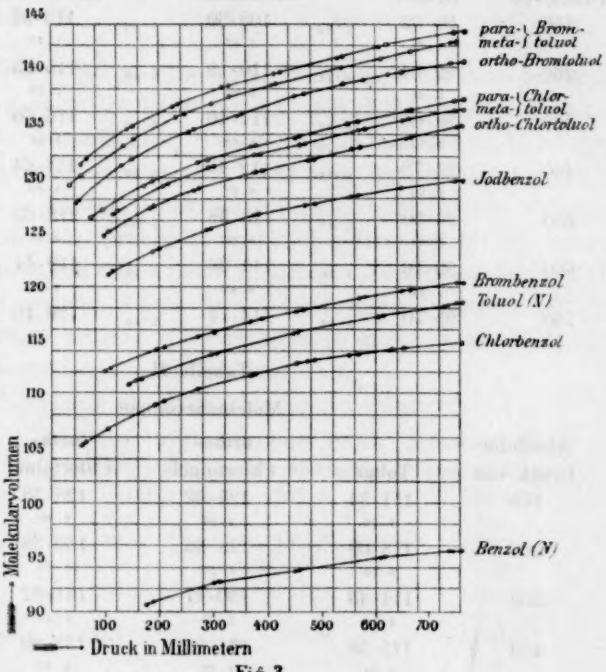


Fig. 3.

Auf diese Weise wurden die nachfolgenden Tabellen erhalten:

Tabelle I.

Molekularvolume

Absoluter Druck von	Benzol		Chlorbenzol		Brombenzol		Jodbenzol
160	90·32	7·98	108·30	5·22	113·52	9·21	122·72
	1·72		1·85		1·73		1·84
260	92·04	8·11	110·15	5·16	115·25	9·32	124·57
	1·04		1·45		1·35		1·33
360	93·08	8·32	111·40	5·20	116·60	9·30	125·90
	0·70		1·02		1·04		1·19
460	93·78	8·64	112·42	5·22	117·64	9·45	127·09
	0·72		0·96		0·99		0·88
560	94·50	8·88	113·38	5·25	118·63	9·34	127·97
	0·66		0·88		0·81		0·93
660	95·16	9·10	114·26	5·18	119·44	9·46	128·90
	0·54		0·48		0·74		1·00
760	95·70	9·04	114·74	5·44	120·10	9·72	129·90

Tabelle II.

Molekularvolume

Absoluter Druck von	Toluol	ortho-Chlortoluol	meta-Chlortoluol	para-Chlortoluol
160	111·34	126·62	128·39	128·82
	1·75	2·06	1·99	1·95
260	113·09	128·68	130·38	130·77
	1·34	1·49	1·54	1·55
360	114·43	130·17	131·92	132·32
	1·15	1·21	1·28	1·32
460	115·58	131·38	133·20	133·64
	0·91	1·07	0·95	1·14
560	116·49	132·45	134·35	134·78
	0·83	0·95	1·00	0·85
660	117·32	133·40	135·35	135·73
	0·82	0·88	0·75	0·90
760	118·14	134·28	136·10	136·63

Tabelle III.

Molekularvolume

Absoluter Druck von	Toluol	ortho-Bromtoluol	meta-Bromtoluol	para-Bromtoluol
160	111·34	131·99	133·83	134·92
	1·75	2·21	2·19	2·03
260	113·09	134·20	136·02	137·00
	1·34	1·50	1·57	1·65
360	114·43	135·70	137·59	138·65
	1·15	1·42	1·33	1·25
460	115·58	137·12	138·92	139·90
	0·91	1·03	1·17	1·20
560	116·49	138·15	140·09	141·10
	0·83	1·02	1·06	1·01

Absoluter Druck von	Toluol	ortho-Bromtoluol	meta-Bromtoluol	para-Bromtoluol
660	117·32	139·17	141·15	142·11
	0·82	0·83	0·89	0·88
760	118·14	140·00	142·04	142·99

Aus den Tabellen ist zu entnehmen, dass die Differenzen im Molekularvolumen für gleiche Druckdifferenz mit steigendem Druck abnehmen, und dass die hier besprochenen Beziehungen zwischen den Molekularvolumen der isomeren Verbindungen nicht nur für Atmosphärendruck, sondern für jeden beliebigen Druck Geltung haben; jedoch sind auch hier die Differenzen mit dem Drucke veränderlich. Dies wurde bei anderer Gelegenheit schon von Kopp[1]) hervorgehoben. Auch Neubeck hat in seiner schon öfter zitierten Arbeit darauf hingewiesen, und um die Allgemeinheit dieser Gesetze besser hervortreten zu lassen, seien auch seine darauf bezug habende Ergebnisse hier angeführt.

So ist nach Neubeck das Molekularvolumen von:

	Absoluter Druck von 200 mm	Absoluter Druck von 450 mm	Absoluter Druck von 760 mm
ortho-Xylol	131·1	135·2	138·12
	1·4	1·3	1·64
meta- „	132·5	136·5	139·76
	0·8	0·7	0·69
para- „	133·3	137·2	140·45
ortho-Nitrotoluol	134·9	139·0	142·35
	1·4	1·6	1·67
meta- „	136·3	140·6	144·02
	0·7	0·7	0·90
para- „	137·0	141·3	144·92
ortho-Toluidin	120·6	124·0	126·64
	1·2	1·4	1·46
meta- „	121·8	125·4	128·10
	0·5	0·5	0·58
para- „	122·3	125·9	128·68

Auch hier hat stets die Paraverbindung das grösste Molekularvolumen, nahe daran, aber kleiner, kommt das der Metaverbindung, während das Molekularvolumen der Orthoverbindung schon erheblich kleiner ist, als das der Paraisomeren. Die Unterschiede sind aber bei grösserem Drucke etwas grösser.

Wenn man in einer Reihe gleich konstituierter Verbindungen vom Molekularvolumen der durch Chlor, Brom oder Jod substituierten Ver-

[1]) Mémoire sur les volumes mol. des liquides, Heidelberg bei C. Winter 1886.

bindung das Molekularvolumen der ursprünglichen Verbindung abzieht, so ergiebt sich ein Wert, der als das Molekularvolumen des substituierten Bestandteils minus Wasserstoff betrachtet werden muss, mag dem Wasserstoff in der Verbindung welcher Wert immer zukommen. Damit entgehen wir der Notwendigkeit, irgend eine hypothetische Annahme für das Volum des Wasserstoffs machen zu müssen. Zieht man also z. B. vom Molekularvolumen des Chlorbenzols das des Benzols ab, ebenso bei den anderen; vom Molekularvolumen des Orthochlortoluols das des Toluols u. s. w., und bezeichnet das Volum der Gruppe Chlor minus Wasserstoff etc. etc. mit $V(Cl-H)$, $V(Br-H)$ und, falls das Volum dieser Gruppen sich aus Verbindungen ergeben hat, wo die Substituenten in der Orthobeziehung zu einander stehen, mit $V_o(Cl-H)$, $V_o(Br-H)$ und ebenso bei der Meta- und Parastellung beziehungsweise mit $V_m(Cl-H)\ldots.$, $V_p(Cl-H)\ldots.$, so erhalten wir folgende Zusammenstellung:

Tabelle IV.

Absoluter Druck von	$V(Cl-H)$	$V(Br-H)$	$V(J-H)$	$V_o(Cl-H)$	$V_m(Cl-H)$	$V_p(Cl-H)$	$V_o(Br-H)$	$V_m(Br-H)$	$V_p(Br-H)$
160	17·98	23·20	32·41	15·28	17·05	17·48	20·65	22·49	23·58
260	18·11	23·21	32·53	15·59	17·29	17·68	21·11	22·93	23·91
360	18·32	23·52	32·82	15·74	17·49	17·89	21·27	23·16	24·22
460	18·64	23·86	33·11	15·80	17·62	18·06	21·54	23·34	24·32
560	18·88	24·13	33·47	15·96	17·96	18·29	21·66	23·60	24·61
660	19·10	24·28	33·74	16·08	18·03	18·41	21·85	23·83	24·79
760	19·04	24·48	34·20	16·14	17·96	18·49	21·86	23·90	24·85

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, dass das Molekularvolumen einer und derselben Gruppe in den verschiedenen Verbindungen verschieden ist. Das Molekularvolumen einer solchen Gruppe wird kleiner, falls schon ein Substituent vorhanden war, was ja schon oft beobachtet wurde. So ist das Molekularvolumen von $V(Cl-H)$ und $V(Br-H)$ aus den Benzolsubstitutionsprodukten durchweg grösser, als das aus den Toluolverbindungen für dieselbe Gruppe sich ergebende. Betrachtet man die Isomeren, so findet man, dass die folgende Beziehung stattfindet, die wir kurz in der von uns gewählten Bezeichnungsweise ausdrücken wollen:

$$V_o(Cl-H) < V_m(Cl-H) < V_p(Cl-H).$$

Dasselbe ist bei den Bromverbindungen der Fall.

Berechnen wir nun die Volume der substituierten Gruppen minus Wasserstoff bei dem absoluten Druck von 760 mm, indem wir für die

Amido-, Nitro- und Methylgruppe die Werte aus den in der Neubeckschen Abhandlung untersuchten Verbindungen ableiten, so lässt sich folgende Zusammenstellung machen:

Substanz	Molekularvolumen	Absoluter Druck = 760 mm
C_6H_5H	95·70	
$C_6H_5NH_2$	106·25	$V(NH_2-H)=10{\cdot}55$
C_6H_5Cl	114·74	$V(Cl-H)=19{\cdot}04$
$C_6H_5CH_3$	118·14	$V(CH_3-H)=22{\cdot}44$
C_6H_5Br	120·18	$V(Br-H)=24{\cdot}48$
$C_6H_5NO_2$	121·88	$V(NO_2-H)=26{\cdot}18$
C_6H_5J	129·90	$V(J-H)=34{\cdot}20$

Ist nun in einer Verbindung bereits ein Substituent vorhanden, so wird das Molekularvolumen für die einzelnen Gruppen $V(NH_2-H)$..... $V(NO_2-H)$ durchweg kleiner, doch ist es nicht gleich, in welche Beziehung die neu eintretende Gruppe zur bereits vorhandenen tritt. Nehmen wir an, es wäre bereits die Methylgruppe vorhanden, führen wir also in das Toluol substituierte Gruppen ein und lassen wir die neuen Gruppen zur CH_3-Gruppe in die Orthobeziehung treten, so ergiebt sich, ein absoluter Druck von 760 mm vorausgesetzt:

Substanz	Molekularvolumen	
$C_6H_5CH_3$	118·24	
o-$C_6H_4CH_3NH_2$	126·64	$V_o(NH_2-H)=8{\cdot}50$
o-$C_6H_4CH_3Cl$	134·28	$V_o(Cl-H)=16{\cdot}14$
o-$C_6H_4CH_3CH_3$	138·12	$V_o(CH_3-H)=19{\cdot}98$
o-$C_6H_4CH_3Br$	140·00	$V_o(Br-H)=21{\cdot}86$
o-$C_6H_4CH_3NO_2$	142·35	$V_o(NO_2-H)=24{\cdot}21$

Bildet man nun die Differenzen zwischen diesen Werten und den obigen, bestimmt man also die Werte von $V(NH_2-H)-V_o(NH_2-H)$ u. s. w. und bezeichnet diese Differenz kurz mit $V-V_o$, so ergeben sich für die einzelnen Gruppen folgende Werte:

Gruppe — H	$V-V_o$
NH_2	2·05
Cl	2·90
CH_3	2·46
Br	2·62
NO_2	1·97
	2·40 im Mittel

d. h. tritt in das Toluol die Amido-, Chlor-, Methyl-, Brom- oder Nitrogruppe ein und stehen diese Substituenten zur vorhandenen Methylgruppe in der Orthobeziehung, so wird das Molekularvolumen der respektiven

Gruppen minus Wasserstoff stets ungefähr um 2·40 Einheiten kleiner, als es für dieselbe Grösse im Benzol sich ergiebt.

Um zu sehen, wie die Molekularvolume dieser Gruppen minus Wasserstoff beeinflusst werden, wenn sie zur Methylgruppe in die Metabeziehung treten, vergleichen wir das Molekularvolumen der Metasubstitutionsprodukte mit dem Molekularvolumen des Toluols wieder bei dem Druck einer Atmosphäre.

Substanz	Molekularvolumen	
C_6H_5CH	118·14	
$m\text{-}C_6H_4CH_3NH_2$	128·10	$V_m(NH_2-H) = 9{\cdot}96$
$m\text{-}C_6H_4CH_3Cl$	136·10	$V_m(Cl-H) = 17{\cdot}96$
$m\text{-}C_6H_4CH_3CH_3$	139·76	$V_m(CH_3-H) = 21{\cdot}62$
$m\text{-}C_6H_4CH_3Br$	142·04	$V_m(Br-H) = 23{\cdot}90$
$m\text{-}C_6H_4CH_3NO_2$	144·02	$V_m(NO_2-H) = 25{\cdot}88$

Vergleichen wir nun diese Volume V_m einerseits mit V_o und andererseits mit V, so erhalten wir, unter Beibehaltung der früheren Bezeichnung, folgende Zahlen:

Gruppe — H	$V_m - V_o$	$V - V_m$
NH_2	1·46	0·59
Cl	1·82	1·08
CH_3	1·64	1·18
Br	2·04	0·58
NO_2	1·67	0·30
	Mittel: 1·93	Mittel: 0·75

Die Zahlen für $V - V_m$ sind sehr klein und zeigen daher relativ grosse Schwankungen, so dass man kaum berechtigt ist, einen Durchschnittswert anzunehmen. Wohl aber zeigen die Werte von $V_m - V_o$ eine gewisse Regelmässigkeit. Wir ersehen aus diesen Zahlen, dass, wenn die genannten Gruppen zur Methylgruppe in die Metabeziehung treten, das ursprüngliche Volumen wohl verkleinert wird, dass es aber um ungefähr 1·93 Einheiten grösser ist, als bei den gleichen Gruppen in der Orthostellung. Betrachten wir auch noch die Körper der Parareihe unter den gleichen Verhältnissen.

Substanz	Molekularvolumen	
$C_6H_5CH_3$	118·14	
$p\text{-}C_6H_4CH_3NO_2$	128·68	$V_p(NH_2-H) = 10{\cdot}54$
$p\text{-}C_6H_4CH_3Cl$	136·63	$V_p(Cl-H) = 18{\cdot}49$
$p\text{-}C_6H_4CH_3CH_3$	140·45	$V_p(CH_3-H) = 22{\cdot}31$
$p\text{-}C_6H_4CH_3Br$	142·99	$V_p(Br-H) = 24{\cdot}85$
$p\text{-}C_6H_4CH_3NO_2$	144·92	$V_p(NO_2-H) = 26{\cdot}78$

Bildet man nun wieder die Differenzen zwischen $V - V_p$, $V_p - V_m$ und $V_p - V_o$, so ergeben sich die folgenden Werte:

Gruppe — H	$V - V_p$	$V_p - V_m$	$V_p - V_o$
NH_2	+ 0·01	0·58	2·04
Cl	+ 0·55	0·53	2·35
CH_3	+ 0·13	0·69	2·33
Br	— 0·37	0·95	2·99
NO_2	— 0·60	0·90	2·57
	Mittel: — 0·06	Mittel: 0·53	Mittel: 2·46

Die Zahlen für $V - V_p$ sind wieder, da sie sehr klein sind, relativ grossen Schwankungen unterworfen. Doch zeigen sie, dass das Molekularvolumen der Gruppe minus Wasserstoff in der Parastellung schon dem ursprünglichen Werte sehr nahe kommt; die Differerenzen sind bald positiv, bald negativ, jedoch sehr klein. Aus dem Werte für $V_p - V_m$ können wir entnehmen, dass das Molekularvolumen der betrachteten Differenz in der Parastellung um ca. 0·53 Einheiten grösser ist, als in der Metastellung und ebenso durchschnittlich um 2·46 Einheiten grösser, als wenn diese Gruppen in der Orthostellung sich befinden.

Fassen wir das gesamte Resultat nochmals zusammen, so lässt sich sagen, dass die Substitution der Amido-, Chlor-, Methyl-, Brom- und Nitrogruppe im Toluol in der Orthobeziehung stets eine Verkleinerung des Volums dieser Gruppe minus Wasserstoff zur Folge hat, die im Mittel 2·4 Einheiten für jede derselben beträgt. In der Metastellung ist der Einfluss der Methylgruppe auf das Volumen des Substituenten minus Wasserstoff schon bedeutend kleiner und in der Parastellung ist er kaum noch wahrnehmbar.

Da nun das Volumen, das eine Atomgruppe beansprucht, von ihr sicherlich nicht ganz ausgefüllt, sondern nur für ihre ohne Zweifel lebhaften Bewegungen beansprucht wird, so dürfen wir aus den beobachteten Thatsachen schliessen, dass zwei zu einander in Parastellung befindliche Atomgruppen sich in ihren Bewegungen weniger hindern und stören, als in der Metastellung und in dieser weniger als in Orthostellung. Vielleicht darf man daraus weiter folgern, dass die Kekulésche Benzolschablone auch insofern der wirklichen Struktur der Stoffe sich anschliesst, als sie einen grösseren räumlichen Abstand in der Para-, einen kleineren in der Meta- und den kleinsten in der Orthostellung andeutet.

Indessen kann man der Sache auch noch einen anderen Ausdruck geben. Da die Molekularvolume bei Temperaturen gleicher Dampfspannung verglichen wurden, so folgt aus den Beobachtungen, dass, um eine gleiche Tendenz zur Vergasung, eine gleiche Tension zu erzeugen, die

Paraverbindung stärker durch zugeführte Wärme ausgedehnt werden muss, als die Meta- und diese stärker als die Orthoverbindung. In letzterer würde also bei gleicher Temperatur die Kohäsion am geringsten, in der ersteren am grössten sein.

Vergleicht man die Molekularvolumina nicht bei den Siedepunkten unter gleichem Druck, sondern bei gleichen Temperaturen, so findet man ebenfalls das Volumen der Paraverbindung grösser als das der Meta- und dieses grösser als das der Orthoverbindung, also ganz dieselbe Beziehung wie bei der Vergleichung bei den Siedepunkten unter gleichem Druck.

Was nun die in neuerer Zeit so vielfach erörterte Frage[1]) betrifft, unter welchen Umständen denn eigentlich die Molekularvolume am besten zu vergleichen seien, so dürfte sich vielleicht ein Vermittelungsvorschlag zwischen der Koppschen Vorschrift und der von Horstmann empfohlenen Vergleichung bei gleicher, aber niedriger Temperatur als zweckmässig erweisen. Derselbe würde dahin gehen, dass man zwar die Koppsche Regel, bei Temperaturen gleicher Dampfspannung zu vergleichen, beibehielte, jedoch als Normaldruck nicht den Druck einer Atmosphäre, sondern einen viel niedrigeren Druck, z. B. den von 100 mm oder 200 mm wählte. Zur Prüfung dieses Vorschlages fehlt zur Zeit das Material; doch ist es kaum zweifelhaft, dass bei Temperaturen gleicher, aber niedriger Dampfspannung sowohl die von Kopp aufgefundenen, wie die meisten der von Horstmann für niedere Temperatur berechneten Regelmässigkeiten hervortreten werden.

[1]) S. besonders A. Horstmann, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1579; W. Lossen, Lieb. Ann. **243**, 64.

Über die Differentialgleichung chemischer Vorgänge dritter Ordnung.

Von

A. Fuhrmann

in Dresden.

§ 1. Einleitung.

Wirken bei einem chemischen Vorgange drei Stoffe, deren Mengenveränderung in Rechnung gezogen werden muss, so besteht für denselben bekanntlich [1]) die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x)(B-x)(C-x). \tag{1}$$

Dabei sind A, B und C die anfänglich vorhandenen Mengen der wirksamen Stoffe, t bezeichnet die Reaktionszeit, x die während derselben gebildete Menge des Reaktionsproduktes und K ist die Affinitätskonstante.

Es soll im Folgenden gezeigt werden:

I) wie die Integrale der Gleichung Nr. 1 für die zu unterscheidenden drei Fälle (§ 2, 3 und 4) lauten;

II) wie aus der für den allgemeinen Fall geltenden Beziehung zwischen x und t sich (mit Umgehung der eintretenden Vieldeutigkeiten) diejenigen Beziehungen ableiten lassen, welche für die besonderen Fälle Gültigkeit haben (§ 5).

Dabei soll Das als bekannt vorausgesetzt werden, was Ostwalds „Lehrbuch der allgemeinen Chemie" auf Seite 615—634 in Bezug auf chemische Vorgänge erster, zweiter und dritter Ordnung enthält.

Vielleicht wird das Nachfolgende von den Chemikern als eine gern gesehene Ergänzung aufgenommen werden, weil die Integrale der Differentialgleichung Nr. 1 noch von niemand allgemein behandelt worden sind, bei später vorzunehmenden experimentellen Untersuchungen aber bekannt sein müssen.

---

[1]) Man sehe: Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chemie 2, 634.

§ 2. Der Fall: $C = B = A$.

Sind die anfänglich vorhandenen Mengen äquivalent, so lautet die Gleichung (1):

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x)^3. \tag{2}$$

Hieraus folgt durch Integration

$$\frac{x(2A-x)}{(A-x)^2} = 2A^2Kt,^1) \tag{3}$$

wobei angenommen ist, dass für $t = 0$ auch $x = 0$ sei, die Zeiten und die Stoffmengen also von dem Augenblicke der Vermischung an gezählt werden.

Aus Nr. (3) ergiebt sich für die Reaktionszeit der Wert

$$t = \frac{x(2A-x)}{2A^2K(A-x)^2}; \tag{4}$$

ferner für die Menge des während der ersten t Zeiteinheiten gebildeten Reaktionsproduktes:

$$x = \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2A^2Kt+1}}\right)A. \tag{5}$$

Ist A^2K sehr gross, so kommt, wie man aus Nr. (5) ersieht, schon nach kurzer Zeit der Wert von x dem von A sehr nahe; doch streng genommen ist

$$x_{t=\infty} = A, \tag{6}$$

also erst nach unendlich langer Zeit das x dem A vollkommen gleich.

Wird die Gleichung Nr. (3) auf die Zeiten t_2 und t_1 angewendet, welchen die Mengen x_2 und x_1 des Reaktionsproduktes entsprechen, so erhält man für den von t_1 bis t_2 reichenden Zeitraum zunächst die Gleichung

$$\frac{x_2(2A-x_2)}{(A-x_2)^2} - \frac{x_1(2A-x_1)}{(A-x_1)^2} = 2A^2K(t_2-t_1)$$

und nach einigen Umformungen

$$\frac{(x_2-x_1)(2A-x_2-x_1)}{(A-x_2)^2(A-x_1)^2} = 2K(t_2-t_1). \tag{7}$$

Der Zeitpunkt t_1 ist hierbei beliebig wählbar, wodurch man unabhängig wird von Störungen, die beim Beginne der Reaktion vorliegen und deshalb eine direkte Benutzung der Gleichungen (3), (4) oder (5) ausschliessen.

---

[1]) Man sehe: Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chemie 2, 634.

Werden für Nr. (7) die Substitutionen

$$t_2 - t_1 = \tau, \tag{8}$$

$$x_2 - x_1 = \xi, \tag{9}$$

$$A - x_1 = a, \tag{10}$$

benutzt, also die Zeiten und die Stoffmengen von dem Augenblicke ab gezählt, in welchem $t = t_1$ und $x = x_1$ ist, so geht die genannte Gleichung über in

$$\frac{\xi(2a - \xi)}{(a - \xi)^2} = 2a^2 K\tau, \tag{11}$$

was genau die Form von Nr. (3) hat. Die auszuführende Rechenarbeit ist also bei Benutzung der Gleichung (7) nicht grösser als bei Verwendung von Nr. (3).

§ 3. Der Fall: $C = B$, $B \gtrless A$.

Wenn zwei von den drei Stoffen in äquivalenten Mengen vorhanden sind, so hat die Differentialgleichung Nr. (1) die Form

$$\frac{dx}{dt} = K(A - x)(B - x)^2; \tag{12}$$

es ist also

$$\int \frac{dx}{(A - x)(B - x)^2} = Kt + \text{Konst.}$$

Schreibt man hierfür

$$\int \left\{ \frac{L}{A - x} + \frac{M + Nx}{(B - x)^2} \right\} = Kt + \text{Konst.},$$

so müssen die Zahlen L, M und N der Bedingung

$$L(B - x)^2 + (M + Nx)(A - x) = 1$$

genügen, sind also aus den Gleichungen

$$\begin{aligned} L B^2 + A M &= 1, \\ A N - 2 B L - M &= 0, \\ L - N &= 0 \end{aligned}$$

zu berechnen.

Das führt auf:

$$\frac{1}{(A - B)^2} \left\{ \int \frac{dx}{A - x} + \int \frac{A - 2B + x}{(B - x)^2} dx \right\} = Kt + \text{Konst.},$$

giebt mithin bei Ausführung der Integrationen

$$\frac{1}{(A - B)^2} \left\{ \frac{A - B}{B - x} - l \frac{A - x}{B - x} \right\} = Kt + \text{Konst.}, \tag{13}$$

wobei das Zeichen l den natürlichen Logarithmus bedeutet.

Zählt man von dem Augenblicke der Vermischung an, so ist noch die Bedingung

$$x_{t=0}=0$$

zu erfüllen; damit geht (13) über in

$$\frac{(A-B)x}{B(B-x)}+l\frac{A(B-x)}{B(A-x)}=(A-B)^2Kt, \tag{14}$$

was der Gleichung Nr. (3) entspricht. Es ist also

$$t=\frac{1}{(A-B)^2K}\left\{\frac{(A-B)x}{B(B-x)}+l\frac{A(B-x)}{B(A-x)}\right\} \tag{15}$$

die zur Erzeugung von x nötige Reaktionszeit.

Wendet man die Gleichungen (14) oder (15) auf die Wertepaare t_1 und x_1, t_2 und x_2 an, so liefern sie die Formeln, welche für den von t_1 bis t_2 reichenden Zeitraum zu benutzen sind. Es möge in dieser Beziehung die zweite Hälfte des § 2 Beachtung finden.

§ 4. Der allgemeine Fall: A, B und C verschieden.

Die Differentialgleichung Nr (1) giebt in diesem Falle:

$$\int\frac{dx}{(A-x)(B-x)(C-x)}=Kt+\text{Konst.} \tag{16}$$

Spaltet man wieder in Partialbrüche, schreibt also:

$$\int\left\{\frac{L}{A-x}+\frac{M}{B-x}+\frac{N}{C-x}\right\}dx=Kt+\text{Konst.},$$

so haben L, M und N der Bedingung

$$L(B-x)(C-x)+M(A-x)(C-x)+N(A-x)(B-x)=1$$

Genüge zu leisten, ergeben sich mithin aus den Gleichungen

$$\begin{aligned} LBC+MAC+NAB&=1,\\ L(B+C)+M(A+C)+N(A+B)&=0,\\ L+M+N&=0. \end{aligned}$$

Das giebt an Stelle von Nr. (16):

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{(A-B)(A-C)}\int\frac{dx}{A-x}\\ -&\frac{1}{(A-B)(B-C)}\int\frac{dx}{B-x}\\ +&\frac{1}{(A-C)(B-C)}\int\frac{dx}{C-x}\end{aligned}\right\}=Kt+\text{Konst.},$$

mithin:

$$(17)\quad -\frac{l(A-x)}{(A-B)(A-C)}+\frac{l(B-x)}{(A-B)(B-C)}-\frac{l(C-x)}{(A-C)(B-C)}=Kt+\text{Konst.}$$

Zählt man auch hier (wie bei Nr. (3) und (13)) von dem Augenblicke der Vermischung an, so tritt an die Stelle von Nr. (17):

$$\frac{1}{(A-B)(A-C)(B-C)}\left\{(B-C)\,l\frac{A}{A-x}-(A-C)\,l\frac{B}{B-x}+(A-B)\,l\frac{C}{C-x}\right\}=Kt,$$

oder

$$(18)\quad l\left(\frac{A}{A-x}\right)^{B-C}-l\left(\frac{B}{B-x}\right)^{A-C}+l\left(\frac{C}{C-x}\right)^{A-B}=(A-B)(A-C)(B-C)\,Kt,$$

was den Gleichungen Nr. (3) nnd (14) entspricht. Die zur Erzeugung von x nötige Reaktionszeit hat mithin den Wert:

$$(19)\quad t=\frac{l\left\{\left(\frac{A}{A-x}\right)^{B-C}\left(\frac{B}{B-x}\right)^{C-A}\left(\frac{C}{C-x}\right)^{A-B}\right\}}{(A-B)(A-C)(B-C)\,K}.$$

Die Gleichungen (18) und (19) gelten für den von 0 bis t reichenden Zeitraum. Sollen Formeln erhalten werden, welche für die von t_1 bis t_2 reichende Zeit Gültigkeit haben (wobei t_1 ein beliebig wählbarer Augenblick ist), so sind Nr. (18) und (19) auf die Wertepaare t_1 und x_2, t_2 und x_2 anzuwenden. Auch in dieser Beziehung möge auf die zweite Hälfte des § 2 verwiesen sein.

§ 5. Ableitung der für die besonderen Fälle bestehenden Beziehungen aus der für den allgemeinen Fall geltenden Gleichung.

Versucht man das Ergebnis Nr. (15) aus (19) abzuleiten, indem man daselbst

$$C=B$$

setzt, so ergiebt sich

$$(20)\quad t_{C-B}=\tfrac{0}{0},$$

also Unbestimmtes. Wird nun, zur Ermittelung des Wertes des vieldeutigen Ausdruckes, die Gleichung (19) in der Form

$$t=\frac{f(C)}{\varphi(C)}$$

aufgefasst (wobei $f(C)$ den Zähler und $\varphi(C)$ den Nenner der rechten Seite von (19) bedeutet), so erhält man für das Verhältnis der Differentialquotienten der Funktionen f und φ:

$$\frac{f'(C)}{\varphi'(C)} = \frac{\dfrac{(A-B)x}{C(C-x)} + l\dfrac{A(B-x)}{B(A-x)}}{(A-B)(A+B-2C)K}.$$

Es ist also

$$\frac{f'(B)}{\varphi'(B)} = \frac{\dfrac{(A-B)x}{B(B-x)} + l\dfrac{A(B-x)}{B(A-x)}}{(A-B)^2K}.$$

Diesen Wert hat dann, nach einem bekannten Satze der Differentialrechnung, auch das Verhältnis $\frac{f(B)}{\varphi(B)}$, mithin ergiebt sich an Stelle von Nr. (20):

$$t_{C=B} = \frac{\dfrac{(A-B)x}{B(B-x)} + l\dfrac{A(B-x)}{B(A-x)}}{(A-B)^2K}, \tag{21}$$

also die Gleichung (15).

Versucht man ferner das Ergebnis Nr. (4) aus (21) zu gewinnen, indem man hier

$$B = A$$

nimmt, so folgt wieder Unbestimmtes, nämlich

$$t_{C=B=A} = \tfrac{0}{0}. \tag{22}$$

Wird aber Nr. (21) in der Form

$$t_{C=B} = \frac{F(B)}{\Phi(B)}$$

aufgefasst, so ergiebt sich für das Verhältnis der Differentialquotienten der Funktionen F und Φ:

$$\frac{F'(B)}{\Phi'(B)} = \frac{x(2B-x)}{2B^2K(B-x)^2}.$$

Demgemäss haben die Verhältnisse $\frac{F'(A)}{\Phi'(A)}$ und $\frac{F(A)}{\Phi(A)}$ den für $B=A$ hieraus folgenden Wert. Man erhält daher, statt Nr. (22),

$$t_{C=B=A} = \frac{x(2A-x)}{2A^2K(A-x)^2}, \tag{23}$$

also die Gleichung (4).

§ 6. Schlussbemerkungen.

Sobald ein chemischer Vorgang dritter Ordnung aufgefunden wird und zur Behandlung gelangt (was bis jetzt noch nicht geschehen ist[1]))

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, 2, 634.

wird es sich darum handeln, die Versuche so anzuordnen und durchzuführen, dass die Unveränderlichkeit derjenigen Werte, welche gemäss Nr. (4), (15) und (19) konstant sein müssen, Nachweis erlangt. Es sind das die Werte:

$$\frac{x(2A-x)}{t(A-x)^2}, \tag{24}$$

$$\frac{1}{t}\left\{\frac{(A-B)x}{B(B-x)}+l\frac{A(B-x)}{B(A-x)}\right\}, \tag{25}$$

$$\frac{1}{t}\,l\left\{\left(\frac{A}{A-x}\right)^{B-C}\left(\frac{B}{B-x}\right)^{C-A}\left(\frac{C}{C-x}\right)^{A-B}\right\}. \tag{26}$$

Als Anhalt und Muster für derartige Untersuchungen werden die für Vorgänge erster und zweiter Ordnung vorhandenen Arbeiten dienen können, welche auf Seite 615—634 des zweiten Bandes des Ostwaldschen Lehrbuches der allgemeinen Chemie genannt sind, nämlich die von Berthelot, Guldberg und Waage, Harcourt und Esson, van't Hoff, Hood, Ostwald, Wilhelmy u. s. w. Ferner die Untersuchungen, welche seit dem Erscheinen jenes klassischen Werkes durch hervorragende Forscher veröffentlicht wurden.

Es wird dann auch Diskussion und Aufzeichnung der Zersetzungskurven, nämlich der durch die Gleichungen (4), (15) und (19) gekennzeichneten Linien, zu erfolgen haben.

Dresden, am 12. Juni 1889.

Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte.

Von

Svante Arrhenius.

(Mit einem Holzschnitt.)

1. Beobachtungsdaten, Leitungsvermögen, Temperaturkoeffizienten.

Das Leitungsvermögen der verschiedenen Elektrolyte ist bei gewöhnlicher Temperatur (18° bis 26°) durch die weitgehenden Untersuchungen von Kohlrausch, Ostwald u. A.[1]) eine von den bestgekannten physikalischen Grössen. Bei anderen Temperaturen sind nur sehr spärliche Bestimmungen dieser Grösse ausgeführt worden. Da nun eine grosse Menge von anderen Eigenschaften der Elektrolyte aus dem Leitungsvermögen abgeleitet sind, und da es unter Umständen zweckmässig ist, einige dieser Eigenschaften bei anderen Temperaturen als Zimmertemperatur zu messen, so ist die Kenntnis des Verhaltens vom Leitvermögen bei ähnlichen Temperaturen sehr wünschenswert. Die direkte Veranlassung zur folgenden Arbeit kam von einer Untersuchung über die Reaktionsgeschwindigkeit bei etwas über 50°. Ich habe mir deshalb die Aufgabe gestellt, den Temperaturkoeffizienten einiger als Typen zu betrachtenden Elektrolyte zwischen 18° und 52° zu messen. Diese Untersuchung war auch aus rein theoretischen Gesichtspunkten höchst erwünscht, denn aus der Änderung des Dissociationsgrades mit der Temperatur lässt sich die Dissociationswärme der Elektrolyte berechnen und daraus kann man wiederum die Wärmemengen ableiten, welche bei irgend einem Umsatz zwischen Elektrolyten auftreten.

Die Methode, das Leitungsvermögen zu bestimmen, war die allgemein

---

[1]) Kohlrausch: Pogg. Ann. **159**, 235. 1876. Wied. Ann. **6**, 126 und 210. 1879; **26**, 161. 1885. Ostwald: diese Zeitschr. **1**, 74 und 97. 1887; **2**, 845. 1888; **3**, 170, 241 und 369. 1889. Walden: diese Zeitschr. **1**, 529. 1887; **2**, 49. 1888. Wiedemann, Elektrizität **1**, 573—619. 1882.

bekannte, von Kohlrausch eingeführte.[1]) Das Widerstandsgefäss wurde mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und abwechselnd in zwei verschieden temperierte Wasserbäder von etwa 18° und 52° gebracht. Bei höheren Temperaturen treten besonders stark einige schon bei 18° bemerkbare Schwierigkeiten für verdünnte Lösungen hervor. Die Absorption an den Elektroden und die Löslichkeit des Glases vom Widerstandsgefäss beeinflussen nicht unbedeutend (einige Prozente unter Umständen) den absoluten Wert des Leitungsvermögens. Deshalb wurde für verdünnte Lösungen das Widerstandsgefäss erst in das warme Wasserbad gebracht, wo die Lösung sich schneller in Gleichgewicht mit den Elektroden und den Glaswänden setzte. Nachdem die Temperatur konstant geworden war, was etwa 15 bis 20 Minuten erforderte, wurde die Leitfähigkeit gemessen und alsdann das Widerstandsgefäss in das kalte Bad gebracht. Nach neuen 20 Minuten wurde wieder abgelesen und das Widerstandsgefäss in das erste Bad zurückgebracht. Die neue Bestimmung wich nicht bedeutend (selten ein Prozent) von der ersten ab, das Mittel der ersten und dritten Bestimmung wurde als der richtige Wert bei höherer Temperatur angenommen. Bei nicht allzu verdünnten Lösungen war es gleichgültig, ob man mit dem kalten oder warmen Bad anfing; unter solchen Umständen wurde im allgemeinen die erste und dritte Bestimmung in dem kalten, die zweite im warmen Wasserbade ausgeführt. Von den beobachteten Leitfähigkeiten wurde das Leitungsvermögen des angewandten destillierten Wassers, welches wie das einer verdünnten Lösung gemessen wurde, abgewogen. Dieses Leitungsvermögen betrug für die am wenigsten gut leitenden Lösungen nicht weniger als etwa 7% bis 8% ihrer Leitfähigkeit. Die störenden Einflüsse, welche die Bestimmung des absoluten Leitungsvermögens der verdünnten Lösungen etwas unsicher machen, wirken aber sehr wenig auf den Wert des Temperaturkoeffizienten ein, da dieser relativ unabhängig von der Konzentration ist. Ich habe deshalb die von Kohlrausch u. A. bestimmten absoluten Werte als Ausgangspunkt genommen und mittelst der von mir beobachteten Temperaturkoeffizienten das Leitungsvermögen bei 52° berechnet.[2]) In den folgenden, das Beobachtungsmaterial wiedergebenden Tabellen sind die mit 10^8 multiplizierten

[1]) Die von mir angewandte Modifikation des Kohlrauschschen Verfahrens ist von Ostwald in dieser Zeitschr. 2, 561. 1888 beschrieben worden.

[2]) Die von mir gefundenen absoluten Werte für die drei höheren Konzentrationen stimmten übrigens sehr gut mit denen Kohlrauschs überein. In den vielen Fällen, wo keine Bestimmungen bei 18° von Kohlrausch vorliegen, habe ich die von mir gefundenen Ziffern gegeben.

molekularen Leitfähigkeiten der verschiedenen Elektrolyte bei 18° und 52° unter μ_{18} und μ_{52} und daneben der mit 10^4 multiplizierte mittlere Temperaturkoeffizient dieser Grösse in dem genannten Intervall unter a_{35} aufgeführt. a_{35} wurde aus der Gleichung:

$$\mu_{52} = \mu_{18}(1 + a_{35} \cdot 34)$$

nach Kohlrauschs Vorgang bestimmt. Für einige Säuren sind auch aus später anzuführenden Gründen μ_{18} und μ_{25} und der entsprechende $a_{21\cdot5}$ bestimmt und tabelliert. Im allgemeinen sind die gut leitenden Elektrolyte (Salze, starke Säuren) in den Konzentrationsgraden: 0·5- 0·1-, 0·01- und 0·001-normale Lösungen untersucht. Für die schwachen Säuren dagegen wurden meistens die Verdünnungen 0·2, 0·05, 0·01 und 0·002 in Betracht gezogen. Der Konzentrationsgrad steht in der ersten Kolumne verzeichnet. Hinter der letzten Ziffer dieser Kolumne ($1:\infty$) stehen die Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeit bei äusserster Verdünnung angegeben, wie auch der entsprechende Temperaturkoeffizient. Da der Temperaturkoeffizient der Salze bei sehr grossen Verdünnungen, wie öfters bemerkt worden ist, sich sehr wenig mit der Verdünnung ändert, so habe ich für diese Körper a_{35} bei dem Gehalt $1:\infty$ gleich a_{35} bei dem Gehalt 0·001 gesetzt und in dieser Weise μ_{52} für den Gehalt $1:\infty$ berechnet. Wenn man den Maximalwert (für $1:\infty$) des Leitungsvermögens der Salze kennt, so berechnet man daraus leicht den entsprechenden Wert für die Säuren mit demselben negativen Jon. Dabei habe ich Ostwalds ähnliche Berechnungen für 25° in vielen Fällen benutzt.[1]) Die folgenden Tabellen sind übrigens nach dem Muster derjenigen von Kohlrausch angeordnet.

Da die Temperatur meistens ein wenig von 18° oder 52° abwich, so habe ich das Leitungsvermögen bei 18° und 52° durch kleine Inter- oder Extrapolationen, was natürlich für Abweichungen von 1° ohne Gefahr geschehen kann, bestimmt. Bei den Versuchen mit Fluorwasserstoff und Fluornatrium wurden die Widerstandsgefässe inwendig mit einer dünnen Wachsschicht überzogen. Damit das Wachs nicht weich werden würde, habe ich in diesem Fall die höhere Temperatur zu 40° gewählt; die niedere Temperatur war 26° resp. 18°. Um den Temperaturkoeffizienten für Fluorwasserstoff mit denjenigen der anderen Körper vergleichbar zu machen, habe ich für *HFl* den Wert von μ_{18} durch Extrapolation aus den Werten für μ_{40} und μ_{26} berechnet und den Temperaturkoeffizienten wie bei den anderen Körpern auf μ_{18} als Einheit bezogen.

---

[1]) Ostwald: diese Zeitschr. 2, 840. 1888.

Tab. A. Temperaturkoeffizienten einiger Elektrolyte zwischen 18° und 52°.

Gehalt	μ_{18}	μ_{52}	α_{35}	μ_{18}	μ_{52}	α_{35}	μ_{18}	μ_{52}	α_{35}
	KBr			KJ			KCl		
0·5	1007	1728	210	997	1698	207	958	1665	218
0·1	1081	1907	225	1069	1873	221	1047	1860	228
0·01	1181	2087	228	1161	2047	225	1147	2053	232
0·001	1218	2172	231	1203	2149	231	1193	2136	233
1 : ∞	1225	2185	231	1216	2172	231	1210	2167	233
	KNO_3			$NaCl$			$LiCl$		
0·5	839	1461	218	757	1377	241	661	1207	243
0·1	983	1719	220	865	1589	246	775	1431	250
0·01	1122	1972	223	962	1792	254	875	1644	258
0·001	1180	2071	222	1008	1873	253	921	1720	255
1 : ∞	1207	2119	222	1020	1895	253	950	1774	255
	$\frac{1}{2}BaCl_2$			$\frac{1}{2}MgCl_2$			$\frac{1}{2}CuSO_4$		
0·5	725	1291	225	665	1214	243	288	482	198
0·1	861	1574	244	794	1463	248	424	709	198
0·01	1006	1853	248	950	1766	253	675	1194	226
0·001	1092	2028	250	1035	1928	254	950	1766	256
1 : ∞	1126	2081	250	1070	1994	254	1080	2018	256
	$NaCH_3COO$			NaC_2H_5COO			NaC_3H_7COO		
0·5	463	889	271	424	828	284	397	792	293
0·1	568	1071	261	547	1049	275	522	1019	280
0·01	667	1289	274	635	1234	277	606	1187	282
0·001	712	1361	268	678	1296	268	651	1248	270
1 : ∞	733	1401	268	698	1334	268	675	1294	270
	$NaCHCl_2COO$			$NaHC_2H_4(COO)_2$			$NaOPOH_2$		
0·5	450	864	271	479	925	274	486	926	266
0·1	556	1059	266	535	1052	284	602	1167	276
0·01	644	1253	279	—	—	—	686	1349	284
0·001	686	1341	281	—	—	—	731	1430	281
1 : ∞	710	1387	281	700	1352	274	750	1468	281
	NaH_2PO_4			$NaOH$			HCl		
0·5	390	763	282	1630	2752	202	3017	4582	152
0·1	510	991	294	1740	2936	202	3244	4933	153
0·01	618	1199	276	1870	3222	213	3416	5251	158
0·001	—	—	—	—	—	—	3455	5369	163
1 : ∞	687	1353	285	1920	3309	213	3520	5437	160
	HBr			HNO_3			$\frac{1}{3}H_3PO_4$		
0·5	3038	4675	150	2991	4443	143	250	316	78
0·1	3304	4995	151	3225	4838	147	430	558	88
0·01	3420	5206	154	3395	5154	152	770	1134	140
0·001	3470	5350	159	3427	5222	154	968	1476	154
1 : ∞	3535	5455	160	3517	5389	157	$\frac{1}{3}$·3207	$\frac{1}{3}$ 4953	160

Gehalt	μ_{18}	μ_{52}	a_{35}	μ_{18}	μ_{40}	a_{29}	μ_{18}	μ_{52}	a_{35}
	$HOPOH_2$			$NaFl$					
0·5	1260	1435	41	563	881	256			
0·1	1900	2277	58	687	1067	253			
0·01	2580	3548	110	775	—	—			
0·001	3150	4732	148	826	1285	252			
1 : ∞	3270	5067	162	846	1316	253			
				μ_{18}	μ_{52}	a_{35}			
	CH_3COOH			C_2H_5COOH			C_3H_7COOH		
0·2	30·1	44·5	141	25·5	37·2	134	26·5	37·3	120
0·05	60·3	89·3	141	52·0	75·2	131	54·5	76·8	120
0·01	133·4	194·5	145	115	168·7	137	120·3	169	119
0·002	289·4	432·8	146	251	362	130	264	368	115
1 : ∞	3253	5001	158	3218	4934	157	3195	4894	156
							μ_{26}	μ_{40}	a_{32}
	$C_2H_4(COOH)_2$			$CHCl_2COOH$			HFl		
0·2	54·9	87·1	173	1458	1850	79	299	317	45
0·05	109·8	175·6	178	2143	2860	98	481	505	37
0·01	239·3	386·7	181	2709	4025	129	947	1005	45
0·002	495	811	187	2969	4463	148	1764	1814	68
1 : ∞	3220	4952	158	3217	4963	160	3762	4490	156

Tab. B. Temperaturkoeffizienten schwacher Säuren zwischen 18° und 25°.

Gehalt	μ_{18}	μ_{25}	$a_{21\cdot5}$	μ_{18}	μ_{25}	$a_{21\cdot5}$	μ_{18}	μ_{25}	$a_{12\,5}$
	C_2H_5COOH			C_3H_7COOH			$C_2H_4(COO)_2$		
0·25	22·4	24·9	161	23·0	25·7	149	47·7	54·2	193
0·05	52·3	58·1	158	54·1	59·7	150	110·3	124·4	182
1 : ∞	3218	3590	165	3195	3560	163	3220	3600	168
	$CHCl_2COOH$			$HOPOH_2$			H_3PO_4		
0·25	1339	1440	108	1507	1597	85	666	726	108
0·05	2147	2344	127	2175	2340	109	1135	1230	119
1 : ∞	3217	3600	169	3270	3660	170	3207	3590	170
	CH_3COOH								
0·2	30·1	33·6	170						
0·05	60·3	67·4	170						
1 : ∞	3253	3636	168						

Zum Vergleich gebe ich folgende von Kohlrausch bestimmte Temperaturkoeffizienten für 0·01-normale Lösungen innerhalb des Temperaturintervalles 18° bis 26° ($a_{22} \cdot 10^4$) wieder.

Tab. C. Temperaturkoeffizienten einiger 0·01-normaler Lösungen.

KJ	219 (225)	$NaCl$	238 (254)	$\frac{1}{2}MgCl_2$	241 (253)	HNO_3	162 (152)
KCl	221 (222)	$LiCl$	232 (258)	$\frac{1}{2}CuSO_4$	229 (226)		
KNO_3	216 (223)	$\frac{1}{2}BaCl_2$	234 (248)	HCl	159 (158)		

In Klammern habe ich die a_{35} für dieselbe Lösung beigefügt.

Die Resultate eines Vergleichs der verschiedenen Ziffern lassen sich folgendermassen zusammenfassen.

Die Temperaturkoeffizienten der am stärksten dissociierten (gut leitenden) Elektrolyte sind im allgemeinen um so kleiner, je grösser das molekulare Leitungsvermögen ist. Dieser Erfahrungssatz wurde von Kohlrausch schon 1879 ausgesprochen und ist nachher öfters diskutiert worden.[1]) Die molekularen Leitungsvermögen nähern sich also im allgemeinen aneinander bei steigender Temperatur. Dieser Satz trifft eher bei grösseren Konzentrationen zu (0·5-normal), als bei kleinen. Bei dem Gehalt 0·5 ist die Reihenfolge der beiden Eigenschaften beinahe vollkommen dieselbe, wie die unten gegebene Zusammenstellung für einwertige Elektrolyte zeigt.

Stoff	HBr	HCl	HNO_3	$NaOH$	KBr	KJ	KCl	KNO_3	$NaCl$	$LiCl$	$NaFl$
μ_{18}	3088	3017	2991	1630	1007	997	958	839	757	661	563
a_{35}	150	152	143	202	210	207	218	218	241	243	256

$NaOPOH_2$	$NaC_4H_5O_4$	$NaC_2H_3O_2$	$NaC_2HCl_2O_2$	$NaC_3H_5O_2$	$NaC_4H_7O_2$	NaH_2PO_4
486	479	463	450	424	397	390
266	274	271	271	284	293	282

Hingegen ist es unmöglich, die wenig dissociierten Säuren (Fettsäuren, P-Säuren, HFl) und Salze ($CuSO_4$) in eine ähnliche Reihe einzuordnen.

Die Temperaturkoeffizienten der Salze nehmen bei steigender Temperatur zu, wie man aus der Tabelle C für 0·01-normale Lösungen ersieht. Ausnahme macht vielleicht $CuSO_4$. Das Gegenteil ist für die starken Säuren (HCl und HNO_3) gültig. Noch grösser ist die Abnahme des Temperaturkoeffizienten mit steigender Temperatur für die wenig dissociierten Säuren, wie folgender Vergleich von $a_{21 \cdot 5}$ und a_{35} (in Klammer) für 0·05-molekulare Lösungen zeigt.

[1]) Kohlrausch: Wied. Ann. **6**, 183. 1870.

CH_3COOH	170 (141)	C_3H_7COOH	150 (120)	$C_2H_4(COOH)_2$	182 (178)
C_2H_5COOH	158 (131)	$CHCl^2COOH$	127 (198)		
H_3PO_4	119 (80 etwa)	$HOPOH_2$	109 (65 etwa)		

Der von Kohlrausch ausgesprochene Satz, dass der Temperaturkoeffizient von äusserster Verdünnung an bei allen Elektrolyten zunächst abnimmt, ist nicht allgemein gültig. Die Natriumsalze der drei untersuchten Fettsäuren, ebenso wie Mononatriumphosphat und Natriumsuccinat, welche früher nicht auf den Temperatureinfluss untersucht worden sind, gehorchen nicht dieser Regel.[1])

Sehr grosse Änderung des Temperaturkoeffizienten mit der Konzentration zeigen diejenigen Säuren, deren Dissociationsgrad gleichzeitig sehr grosse Veränderungen erleidet. Beispiele eines solchen Verhaltens sind von den untersuchten Stoffen unterphosphorige, Phosphor-, Dichloressig- und in geringerem Grade Fluorwasserstoffsäure. Die drei ersten sind in grosser Verdünnung (0·001-normal) beinahe vollkommen dissociiert, d. h. sie haben beinahe den maximalen Endwert (Gehalt $1:\infty$) erreicht. Wenn sie vollkommen dissociiert wären, müssten sie sehr nahe denselben Temperaturkoeffizienten wie die starken Säuren in grosser Verdünnung besitzen (etwa 160). Also müssen sie bei sehr hohen Verdünnungen sich diesem Werte annähern. Da sie nun bei höheren Konzentrationen sehr kleine Temperaturkoeffizienten besitzen, so müssen diese innerhalb des beobachteten Gebietes alle Werte zwischen den kleinen Anfangswerten und 160 durchgehen.

Im allgemeinen ist, wie schon früher bemerkt worden,[2]) die Änderung des Temperaturkoeffizienten mit dem Gehalt, wenn dieser einen mässigen Wert (0·1-normal) nicht überschreitet, für alle untersuchten Salze (ausgenommen $CuSO_4$) ziemlich gering. Die Temperaturkoeffizienten für den Gehalt 0·001 sind aus diesen Gründen als für unendliche Verdünnungen gültig angenommen und haben dazu gedient, die Maximalwerte des Leitvermögens bei höherer Temperatur (für die Salze) zu berechnen. Von einer Gleichheit der Temperaturkoeffizienten der verschiedenen Salze in äusserster Verdünnung kann auch nach diesen Versuchen nicht die Rede sein, indem dieselben Werte aufweisen, welche zwischen den Grössen 225 und 280 schwanken.

---

[1]) Auch für Bernsteinsäure muss der Temperaturkoeffizient bei hohen Verdünnungsgraden mit steigender Verdünnung abnehmen (was dadurch angedeutet wird, dass der Wert für $1:\infty$ kleiner ist als für 1:1000).

[2]) Arrhenius: Bihang der Stockholmer Ak. 8, Nr. 13, S. 44. 1884. Kohlrausch: Wied. Ann. 26, 224. 1885.

2. Die Dissociationswärme.

Durch die Arbeiten von van't Hoff und Reicher und insbesondere von Ostwald[1]) ist es bewiesen, dass für die schwachen Säuren das früher für die Gase abgeleitete Gesetz

$$C_J \cdot C_{J_1} = k \cdot C_{JJ_1} \tag{1}$$

gilt. In dieser Gleichung bedeuten C_J die Konzentration des einen Zersetzungsproduktes (J) und C_{J_1} die des anderen (J_1); C_{JJ_1} ist die Konzentration des unzersetzten Körpers (JJ_1). Bei den schwachen Säuren sind bekanntlich die Zersetzungsprodukte die Jonen, z. B. für Essigsäure ($JJ_1 = CH_3COOH$) ist $J = H$ und $J_1 = CH_3COO$. Aus der mechanischen Wärmetheorie leitet man eine neue Beziehung des Konstanten k zur Umsetzungswärme (W) in folgender Weise ab.[2])

Für die Gase, welche, wie z. B. N_2O_4, in zwei Teile zerfallen, gilt die Gleichung:

$$\frac{d\, log._e \frac{p_1 p_2}{P}}{dt} = \frac{A.W}{R.T^2} \tag{2}$$

P ist hier der Partialdruck des unzersetzten Gases und p_1 resp. p_2 die Partialdrucke seiner beiden Zersetzungsprodukte. Wenn kein Überschuss von dem einen Zersetzungsprodukt vorhanden ist, so wird $p_1 = p_2$. Nun gelten, wie van't Hoff nachgewiesen hat, auch die Gasgesetze für gelöste Körper, indem man anstatt des Druckes p bei den Gasen den „osmotischen Druck" des gelösten Körpers $R.C.T$, wo R die Gaskonstante, C die Konzentration in Grammmolekülen pro Liter und T die absolute Temperatur bedeuten, einführt. Seien also wie oben C_J, C_{J_1} und C_{JJ_1} die betreffenden Konzentrationen der Jonen und des nicht dissociierten Teiles von einem Elektrolyt, so wird:

$$\left(d\, log._e \frac{C_J . C_{J_1} . T}{C_{JJ_1}}\right) : dt = \frac{A.W}{R.T^2}$$

oder nach einer einfachen Transformation (da $C_J . C_{J_1} : C_{JJ_1} = k$ ist):

$$2{\cdot}35 \frac{d\, log._{10} k}{dt} + \frac{1}{T} = \frac{A.W}{R.T^2}$$

Da nun nach Dieterici A gleich 424·4/0·981 Grammmeter[3]) und

---

[1]) van't Hoff und Reicher: diese Zeitschr. **2**, 777. 1888. Ostwald: ibid. **2**, 278. 1888; **3**, 170. 1889.

[2]) van't Hoff: Handlingar der Stockholmer Akad. **21**, Nr. 17. 1886. Etudes de dynamique chimique S. 127, 1884. Vgl. Boltzmann: Wied. Ann. **22**, 68. 1884.

[3]) Dieterici: Wied. Ann. **33**, 433. 1887.

nach van't Hoff[1]) die Gaskonstante R in demselben Masssystem gleich 845.05 Grammmeter ist, so wird:

$$W = 1{\cdot}945 \,.\, 2{\cdot}35 \,.\, T^2 \frac{d\, log._{10} k}{dt} + 1{\cdot}945 \,.\, T. \qquad (3)$$

W ist hier in Grammcalorien die Wärmemenge, welche frei wird, wenn ein Grammmolekel des Elektrolyten JJ_1 aus den beiden Jonen J und J_1 in Lösung entsteht. Wir wollen W die elektrolytische Dissociationswärme des Körpers JJ_1 nennen. Zur Bestimmung von W brauchen wir nur $d\,log._{10} k/dt$ zu kennen oder, mit anderen Worten, k für zwei verschiedene Temperaturen. In den folgenden Tabellen ist nun der zwischen zwei verschiedenen Temperaturen t_1 und t_2 geltende Wert von $log._{10} k_{t_2} - log._{10} k_{t_1}$, also annähernd $(t_2 - t_1)\, d\, log._{10} k/dt$, unter der Rubrik β verzeichnet. Aus diesem Wert berechnet man dann leicht die Grösse von W. k ist sehr leicht zu berechnen aus den Werten C_J, C_{J_1} und C_{JJ_1} oder, mit anderen Worten, aus dem Dissociationsgrade. Für die schwachen Säuren, deren Dissociationskonstante k leicht zu bestimmen ist, kann man also ohne Schwierigkeit auch die Dissociationswärme W bestimmen.

Ein wenig schwieriger scheint der Fall mit den stark dissociierten Elektrolyten (Salze, starke Säuren und Basen) zu sein. Für diese Körper ist nämlich aus bisher nicht klar gelegten Gründen die Dissociationsformel (1) nicht streng gültig, indem k verschiedene Werte für verschiedene Konzentrationen annimmt. Man kann sich aber auch in diesem Falle mit Zugrundelegung der Erfahrungen über die schwachen Säuren helfen. Auch bei diesen treten bei grösseren Konzentrationen Störungen ein, durch welche die Dissociationsformel ihre Gültigkeit einbüsst. So z. B. ist nach den obigen Daten $log._{10} k_{18}$ für 0·2-normale Buttersäurelösung bei 18° 0·1421 — 5, für 0·5-normale dagegen 0·1704 — 5, also in keiner Weise konstant. Die entsprechenden Werte für 52° sind 0·0684 — 5 und 0·0974 — 5. Dagegen sind die Differenzen innerhalb der Beobachtungsfehler in beiden Fällen gleich. So ist $log._{10} k_{18} - log._{10} k_{52}$ für 0·2- und 0·005-normale Buttersäure gleich 0·0737 und 0·0730. In ganz derselben Weise verhält es sich mit Propionsäure und Essigsäure, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Essigsäure	0·2;	$log._{10} k_{18} - log._{10} k_{52} = 0{\cdot}2360 - 5 - (0{\cdot}2027 - 5) = 0{\cdot}0333$
	0·05;	$log._{10} k_{18} - log._{10} k_{52} = 0{\cdot}2431 - 5 - (0{\cdot}2104 - 5) = 0{\cdot}0327$
Propionsäure	0·2;	$log._{10} k_{18} - log._{10} k_{52} = 0{\cdot}1022 - 5 - (0{\cdot}0576 - 5) = 0{\cdot}0446$
	0·05;	$log._{10} k_{18} - log._{10} k_{52} = 0{\cdot}1212 - 5 - (0{\cdot}0717 - 5) = 0{\cdot}0495$

Wenn wir die mittelmässig dissociierten Säuren, $HOPOH_2$, H_3PO_4, $CHCl_2COOH$ und HFl, in Betracht ziehen, so zeigt sich auch in diesen

[1]) van't Hoff: diese Zeitschr. 1, 491. 1887.

Fällen eine ausgeprägte Konstanz der Werte $\beta = log._{10} k_{18} - log._{10} k_{52}$, obgleich die beiden Glieder derselben sehr stark variieren. Bei grösseren Verdünnungen, wo also diese Säuren sehr nahe vollkommen dissociiert sind, treten allerdings Schwankungen ein. In diesen Fällen ist aber der Einfluss, welchen eine fehlerhafte Bestimmung des Grenzwertes μ_∞ hervorruft, sehr gross und die Ziffern also für Berechnungen nicht günstig. Ich habe deshalb für die Berechnung der Dissociationswärme niemals die Zahlen für Lösungen, welche weniger als 0·01 Grammmolekül pro Liter enthalten, verwendet. Bei den am meisten dissociierten Körpern (die Salze, HNO_3, HBr, HCl und $NaOH$) treten diese für die Berechnung der Dissociationswärme ungünstigen Umstände noch mehr hervor, so dass man aus den Werten für 0·01-normale Lösungen sehr unzuverlässige Zahlen bekommt. Ich habe daher in diesen Fällen nur die Ergebnisse über 0·1-normale Lösungen zu dieser Berechnung benutzt. Auch die Werte für halbnormale Lösungen habe ich bei den Salzen nicht für die Berechnung verwendet, da es aus anderen Erscheinungen, wie Gefrierpunktserniedrigung und Dampfspannungsveränderung der Salze, bekannt ist, dass der Dissociationsgrad dieser Körper schon bei derartigen Konzentrationen durch eigentümliche Störungen wahrscheinlich grösser ist, als die Berechnung aus dem Leitungsvermögen ergiebt. Es ist also selbstverständlich, dass die Dissociationswärme für diese Körper nicht mit besonders grosser Genauigkeit berechnet werden kann. Inzwischen hat dies doch keinen grossen nachteiligen Einfluss, da bei den künftigen Berechnungen nur kleine Bruchteile dieser Grössen als Korrektionsglieder von der Grössenordnung der Beobachtungsfehler verwendet werden. Ich gebe nach diesen Erörterungen eine Zusammenstellung der aus den wenigen Daten berechneten Werte von β und den daraus berechneten Dissociationswärmen W in Grammcalorieen.

Tab. D. Schwache Säuren (bei 35°, $t_2 = 52$, $t_1 = 18°$).

	$\beta_1 . 10^4$	$\beta_2 . 10^4$	$\beta_3 . 10^4$	Mittel	W_{35}
CH_3COOH	— 333 (0·2)	— 327 (0·05)	— 266 (0·01)	— 309	+ 220
C_2H_5COOH	— 446 (0·2)	— 495 (0·05)	— 397 (0·01)	— 446	+ 50
C_3H_7COOH	— 737 (0·2)	— 730 (0·02)	— 778 (0·01)	— 748	— 320
$C_2H_4(COOH)_2$	+ 273 (0·2)	+ 347 (0·05)	+ 448 (0·01)	+ 356	+ 1040
$CHCl_2COOH$	— 2306 (0·2)	— 2324 (0·05)	—	— 2315	— 2240
H_3PO_4	— 1976 (0·167)	— 1958 (0·033)	—	— 1967	— 1820
$HOPOH_2$	— 3343 (0·5)	— 3421 (0·1)	— 3561 (0·01)	— 3442	— 3630
HFl[1])	—	— 1189 (0·05)	— 1180 (0·01)	— 1185	— 2960

[1]) $t_2 = 40°$, $t_1 = 26°$, W_{33}.

Tab. E. Stark dissociierte Körper (bei 35° $t_2 = 52$, $t_1 = 18$).
(aus den Beobachtungen für 0·1-normale Lösungen).

	$\beta.10^4$	W_{35}		$\beta.10^4$	W_{35}
KBr	− 340	+ 180	$NaCH_3COO$	− 313	+ 210
KJ	− 733	− 300	NaC_2H_5COO	+ 75	+ 690
KCl	− 290	+ 250	NaC_3H_7COO	+ 438	+ 1140
KNO_3	− 109	+ 470	$NaHC_2H_4(COO)_2$	+ 418	+ 1110
$NaCl$	− 363	+ 140	$NaCHCl_2COO$	− 654	− 190
$LiCl$	− 319	+ 210	$NaOPOH_2$	− 157	+ 410
$^1/_2 BaCl_2$	− 246	+ 300	NaH_2PO_4	− 309	+ 220
$^1/_2 MgCl_2$	− 521	− 40	HCl	− 864	− 460
$^1/_2 CuSO_4$	− 1253	− 940	HNO_3	− 1090	− 740
$NaFl$[2])	− 45	+ 530	HBr	− 1294	− 990
			$NaOH$	− 1034	− 670

Tab. F. Schwache Säuren (bei 21·5°, $t_2 = 25°$, $t_1 = 18°$).

	$\beta_1.10^4$	$\beta_2.10^4$	Mittel	$W_{21\cdot5}$	$W_{35} - W_{21\cdot5}$
CH_3COOH	+ 7 (0·2)	+ 2 (0·05)	+ 5	+ 600	− 380
C_2H_5COOH	− 24 (0·25)	− 42 (0·05)	− 33	+ 390	− 340
C_3H_7COOH	− 74 (0·25)	− 80 (0·05)	− 77	+ 150	− 470
$C_2H_4(COOH)_2$	+ 232 (0·25)	+ 170 (0·05)	+ 201	+ 1690	− 650
$CHCl_2COOH$	− 502 (0·25)	− 552 (0·05)	− 527	− 2390	+ 150
H_3PO_4	− 394 (0·25)	− 364 (0·05)	− 379	− 1530	− 290
$HOPOH_2$	− 679 (0·25)	− 671 (0·05)	− 675	− 3180	− 450

In den Tabellen D und F sind in Klammern neben den Werten von β die Gehalte verzeichnet, für welche dieselben gültig sind. Aus den verschiedenen Ziffern der Tabellen D und F geht hervor, dass die Abweichung der verschiedenen β-Werte niemals mehr als einer Unsicherheit des W von 100 cal. entspricht. In gewöhnlichen Fällen wird diese Ziffer sogar auf etwa 20 bis 30 cal. heruntergesetzt. Es ist also möglich, in dieser Weise die Dissociationswärme der schwachen Säuren mit derselben oder grösserer Genauigkeit zu bestimmen, welche bei den besten thermochemischen Messungen erreicht worden ist. Für die in Tab. E aufgeführten Körper ist dies nicht möglich, sondern die Unsicherheit dürfte wohl einen etwa vier- bis fünfmal so grossen Betrag wie im vorigen Fall erreichen. Wie wir unten sehen werden, hat dies jedoch keinen besonders nachteiligen Einfluss auf die Berechnungen der bei Einwirkung der Elektrolyte aufeinander erscheinenden Wärmeentwickelungen.

Wie man aus den Tabellen ersieht, giebt es sowohl Körper, welche bei ihrem Zerfall in Jonen Wärme absorbieren als solche, die Wärme abgeben.

[2]) $t_2 = 40°$, $t_1 = 18°$, W_{29}.

Die letztere Klasse ist ein wenig schwächer. Es kann wohl als eigentümlich auffallen, dass die Dissociationswärme oft negativ ist, da das Umgekehrte normal bei der gewöhnlichen Dissociation zutrifft. Wir kennen jedoch auch einen Fall von gewöhnlicher Dissociation, wo der Zerfall mit einer Wärmeentwickelung verbunden ist. Wenn zwei Grammmoleküle Ozon (O_3) in drei Grammmoleküle Sauerstoff (O_2) zerfallen, so geschieht dies mit einer Wärmeentwickelung von nicht weniger als etwa 30000 cal. Aus den Ziffern der Tab. D und F ist es weiter ersichtlich, dass keine einfache Beziehung zwischen der Stärke der Säuren und ihrer Dissociationswärme besteht. So ist die Reihenfolge der Fettsäuren in Bezug auf ihre Stärke (Leitfähigkeit) folgende (die stärkste zuerst): Bernsteinsäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Die Reihenfolge ist auch dieselbe in Bezug auf ihre Dissociationswärme, indem Buttersäure die kleinste hat. Dagegen sind die vier anderen untersuchten Säuren bedeutend stärker, wie die vier genannten und haben doch viel kleinere Dissociationswärme. Ebenso liegt unter den Mineralsäuren Phosphorsäure in Bezug auf die Stärke zwischen Fluorwasserstoff und unterphosphoriger Säure, in Bezug auf Dissociationswärme nimmt aber Fluorwasserstoff den mittleren Platz ein.

Die Dissociationswärme der schwachen Säuren ändert sich nicht unbedeutend mit der Temperatur, und zwar in allen untersuchten Fällen[1]) so, dass sie bei höherer Temperatur kleiner wird. Dies deutet darauf hin, dass die spezifische Wärme der nicht dissociierten Säure im allgemeinen grösser ist, als diejenige der dissociierten. Dies ist dem Falle analog, dass eine Salzlösung (z. B. $NaCl + 201\,H_2O$) eine nicht unbedeutend grössere Wärmekapazität besitzt, als die Summe der Wärmekapazitäten ihrer Komponenten, Säure ($HCl + 100\,H_2O$) und Basis ($NaOH + 100\,H_2O$). Diese letztere Thatsache bedeutet von dem Gesichtspunkte der Dissociationstheorie aus nichts anderes, als dass die spezifische Wärme des nicht dissociierten Wassers grösser ist, als diejenige des in H und OH dissociierten.

3. Neutralisationswärme.

Aus der Dissociationstheorie leitet man folgende Darstellung von dem Vorgang bei der Neutralisation ab.[2]) Es sei als Beispiel die Neutralisation von Natronlauge mit Chlorwasserstoff genommen. Denken wir uns erst $NaOH$ und HCl vollkommen dissociiert. Bei dem Vermischen der Lösungen dieser beiden Körper wird keine äussere Arbeit geleistet. Denn

[1]) $CHCl_2COOH$ macht eine nicht besonders ausgeprägte Ausnahme.

[2]) Arrhenius: Bihang der Stockholmer Akad. 8, Nr. 14, S. 67. 1884. Vgl. Ostwald: diese Zeitschr. 3, 588. 1889.

wenn man zwei Gefässe hat, das eine leer und das andere mit einem Gas gefüllt, und diese beiden verbindet, so ist die äussere Arbeit und damit die Wärmeentwickelung, welche bei der Einströmung eines Teils des Gases in den leeren Raum vom Gase geleistet wird, sowohl theoretisch wie nach Joules Versuchen für das ganze System gleich Null. Wenn die beiden Gefässe verschiedene Gase enthalten, so verhält sich das eine Gefäss in Bezug auf das Gas des anderen Gefässes als ein leerer Raum; also wird auch in diesem Fall bei dem Vermischen der beiden Gase die äussere Arbeit gleich Null. Nun gelten nach van't Hoff für die Lösungen dieselben Gesetze wie für die Gase. Die beiden Lösungen von $NaOH$ und HCl entsprechen also theoretisch den beiden mit verschiedenen Gasen gefüllten Gefässen. Wenn man also die beiden Lösungen in Kontakt miteinander versetzt (vermischt), so wird keine äussere Arbeit geleistet und keine Wärmeentwickelung erfolgt davon. Nach der Vermischung bildet sich $(NaCl + H_2O)$ aus dem $(HCl + NaOH)$. Von dem $NaCl$ wollen wir auch vorläufig annehmen, dass es vollkommen dissociiert ist in Na und Cl. Dann existiert vor der Vermischung $Na + OH + H + Cl$ und nach derselben $Na + Cl + H_2O$. Das einzige Resultat der Vermischung ist also, dass H_2O (nicht dissociiertes Wasser) aus den beiden Jonen H und OH durch ihre Vereinigung entstanden ist. Alles andere bleibt unverändert. Die Wärmemenge, welche also zum Vorschein kommt, ist die Dissociationswärme des Wassers. Nun sind aber in Wirklichkeit weder HCl, noch $NaOH$, noch $NaCl$ vollkommen dissociiert. Es seien die Bruchteile davon, welche dissociiert sind, gleich d_1, d_2 und d_3 und folglich die nicht dissociierten Teile gleich $(1-d_1)$, $(1-d_2)$ und $(1-d_3)$. Die entsprechenden Dissociationswärmen seien W_1, W_2 und W_3 und für Wasser x. Dann kann man sich den Verlauf der Neutralisation in folgender Weise auf das vorige Schema zurückführen.

1) Das gelöste HCl wird vollkommen dissociiert durch Zufuhr der Wärmemenge $W_1(1-d_1)$, welche nötig ist, um die $(1-d_1)$-Teile des HCl zu dissociieren.

2) Ebenso wird das gelöste $NaOH$ vollkommen dissociiert. Dazu wird die Wärmemenge $W_2(1-d_2)$ verwendet.

Nach dem Vermischen entstehen:

3) Vollkommen nicht dissociiertes Wasser, wobei die Wärmemenge x frei wird.

4) Dissociiertes $NaCl$, wovon $(1-d_3)$-Teile sich zu nicht dissociierten Molekülen unter der Wärmeentwickelung $(1-d_3)W_3$ verbinden.

Die totale Wärmemenge, welche frei wird, ist also:

$$-(1-d_1)W_1-(1-d_2)W_2+x+(1-d_3)W_3=N. \qquad (4)$$

Da nun die beiden Grössen d und W für alle Elektrolyte experimentell bestimmbar sind, und weiter die Neutralisationswärmen N aus Thomsens und Berthelots Arbeiten bekannt sind, so lässt es sich durch Vergleich dieser Werte prüfen, ob x für alle Fälle bei gegebener Temperatur den gleichen Wert hat. Zur Prüfung dieser Forderung stelle ich erst in folgender Tabelle die Werte von d und $(1-d)W$ für die oben untersuchten Körper zusammen. Wie d zu berechnen ist, kann aus meiner Abhandlung in dieser Zeitschrift I, S. 632 ersehen werden. Thomsens Versuche sind bei 18° bis 20° und einem Gehalt der Säuren und Basen von 1:3·6-normal (1 Grammmolekel in 200 Grammmolekel Wasser) ausgeführt und folglich hatten die gebildeten Salze einen Gehalt von 1:7·2-normal. Die berechneten Ziffern von d sind also unter Annahme dieser äusseren Umstände ausgewertet.

Tab. G.

	d	$(1-d)W$		d	$(1-d)W$
KBr	0·864	+ 30	HCl	0·874	— 60
$(KJ$	0·856	— 40)	HBr	0·882	— 120
KCl	0·845	+ 40	HNO_3	0·863	— 100
KNO_3	0·788	+ 100	H_3PO_4 (35°)	0·177	— 1490
$NaCl$	0·821	+ 30	„ (21·5°)	0·200	— 1230
$(LiCl$	0·786	+ 50)	CH_3COOH (35°)	0·009	+ 230
$(^1/_2 BaCl_2$	0·735	+ 80)	„ (21·5°)	0·008	+ 600
$(^1/_2 MgCl_2$	0·713	— 10)	C_2H_5COOH (35°)	0·007	+ 50
$(^1/_2 CuSO_4$	0·348	— 620)	„ (21·5°)	0·006	+ 390
$NaCH_3COO$	0·742	+ 60	C_3H_7COOH (35°)	0·007	— 320
NaC_2H_5COO	0·749	+ 180	„ (21·5°)	0·007	+ 150
NaC_3H_7COO	0·744	+ 290	$C_2H_4(COOH)_2$ (35°)	0·017	+ 1030
$NaCHCl_2COO$	0·749	— 50	„ (21·5°)	0·015	+ 1670
$NaHC_2H_4(COO)_2$	0·739	+ 290	$CHCl_2COOH$ (35°)	0·352	— 1450
$NaOPOH_2$	0·767	+ 100	„ (21·5°)	0·404	— 1420
NaH_2PO_4	0·703	+ 70	$HOPOH_2$ (35°)	0·397	— 2180
$NaFl$	0·782	+ 120	„ (21·5°)	0·449	— 1750
$NaOH$	0·861	— 90	HFl (33°)	0·069	— 2760

Von den oben gegebenen Ziffern sind einige eingeklammert. Diese werden nicht für die Berechnung der unten gegebenen Neutralisationswärmen (N) benutzt. Wie ersichtlich, sind die Werte von $(1-d)W$ für die stark dissociierten Körper (die eingeklammerten ausgenommen) sehr geringfügig. Es wird also, wenn auch ihr prozentischer Fehler wegen der Schwierigkeit der Bestimmung relativ gross ist, der absolute Fehler, welcher durch ihre Ungenauigkeit eingeführt wird, sehr mässig, nämlich bedeutend kleiner als 100 cal. Bei den schwachen Säuren habe ich zwei Werte

für zwei Temperaturen (21·5° und 35°) berechnet, da diese Werte, wegen der Änderung der Dissociationswärme und wegen des kleinen Wertes von d, nicht unbedeutend voneinander abweichen. Für die stark dissociierten Körper habe ich nur die Werte für 35° gegeben, da diejenigen für 18° nur um äusserst wenig (etwa 10 cal.) von denselben abweichen, so dass die Abweichung weit innerhalb der Beobachtungsfehler fällt.

Mit Hilfe der Zahlen aus der Tab. G können wir nun die Neutralisationswärmen berechnen. Man braucht nach Gleichung (4) nur zu der Dissociationswärme (x) des Wassers die Grösse $(1-d)W$ für das entstehenden Salz zu addieren und die entsprechenden Grössen für die Säure und die Basis zu subtrahieren. Als Wert der Dissociationswärme (x) des Wassers ist für 21·5° 13520 cal. das Mittel der aus den verschiedenen Beobachtungen berechneten Werte angenommen. Da nun Thomsen beobachtet hat, dass die Neutralisationswärme des Chlorwasserstoffs pro Grad um 43 cal. abnimmt und diese Abnahme auf die Änderung der Dissociationswärme des Wassers zum allergrössten Teil geschrieben werden muss, so habe ich die Dissociationswärme des Wassers bei 35° gleich $(13520 - 13{\cdot}5{\cdot}43) = 12950$ cal. angenommen. Mit Zugrundelegung dieser beiden Ziffern sind die unten gegebenen Neutralisationswärmen berechnet.

Tab II. Neutralisationswärme einiger Säuren (mit $NaOH$).

	bei 35°	bei 21·5°		
	ber.	ber.	beob.	Diff.
HCl	13130	13700	13740	+ 40
HBr	13190	13760	13750	− 10
HNO_3	13240	13810	13680	− 130
CH_3COOH	12970	13070	13400	+ 330
C_2H_5COOH	13170	13400	13480	+ 80
C_3H_7COOH	13650	13750	13800	+ 50
$C_2H_4(COOH)_2$	12310	12240	12400	+ 160
$CHCl_2COOH$	14440	14980	14830	− 150
H_3PO_4	14600	14910	14830	− 80
$HOPOH_2$	15320	15460	15160	− 300
HFl	15920	16120	16270	+ 150

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Ziffern ist im allgemeinen vortrefflich. Die beobachteten Zahlen können sehr wohl mit einem Fehler von 100 cal. behaftet sein. Die grösste Differenz zeigt Essigsäure; nach Berthelot ist die Neutralisationswärme derselben 13300, durch Einführung dieser Ziffer würde die Differenz erheblich abnehmen. Ausserdem zeigt $HOPOH_2$ auch eine relativ grosse Abweichung. Dies rührt ohne Zweifel daher, dass die Berechnung des

Dissociationsgrades (d) für diese Säure relativ ungünstig ist. d ist nämlich ziemlich nahe dem Wert 0·5; und die Leitfähigkeit ist nicht nur von dem Dissociationsgrade, sondern bei so konzentrierten Lösungen wie die hier behandelten (1 : 3·6-normale), auch, in nicht näher bekannter Weise, von der inneren Reibung abhängig. Bei der Berechnung des Dissociationsgrades vernachlässigt man diese störenden Einflüsse, wodurch ein Fehler in der berechneten Ziffer für den Dissociationsgrad entsteht, und dieser Fehler hat, wie leicht zu übersehen, ein Maximum, wenn $d = 0{\cdot}5$ ist.

Bei den starken Säuren nimmt die Neutralisationswärme bei steigender Temperatur recht erheblich ab. Diese Abnahme ist hauptsächlich von der Änderung der Dissociationswärme des Wassers mit der Temperatur abhängig. Bei den schwachen Säuren wird diese Abnahme teilweise kompensiert durch die gleichzeitige Abnahme der Dissociationswärme der Säure. Doch überwiegt in allen Fällen (mit Ausnahme von $C_2H_4(COOH)_2$) die 570 cal. auf 13·5° betragende Abnahme der Dissociationswärme des Wassers, so dass auch die Neutralisationswärme dieser Säuren im Mittel um etwa 200 cal. abnimmt, wenn die Temperatur von 21·5° auf 35° steigt. Die Neutralisationswärme des HFl, worüber keine Messungen bei 21·5° vorliegen, ist deshalb bei 21·5° um 200 cal. grösser angenommen als bei 33°.

Die Neutralisationswärme aller starken Säuren mit starken Basen ist (bei 20°) ziemlich gleich gross (13700 bis 13800 cal.). Dies hängt davon ab, wie man aus den drei angeführten Beispielen ersieht, dass die Quantitäten $(1 - d)W$ für die betreffenden Säuren, Basen und ihrer Salze sehr klein sind (nach Tab. G liegen sie meistens erheblich unter 100 cal.). Daher wird auch die berechnete Ziffer gleich der Dissociationswärme des Wassers (13520 cal.) vergrössert um ein kleines Korrektionsglied (von etwa 200 bis 300 cal.). Es zeigt sich also, dass die von mir früher gemachte Annahme, dass man für starke Säuren und Basen dieses Korrektionsglied vernachlässigen und also die Dissociationswärme des Wassers gleich 13700 cal. (bei 18°) setzen könnte,[1]) zu ziemlich nahe richtigen Resultaten führte.

Die Thatsache, dass mehrere schwache Säuren (wie HFl, $HOPOH_2$, H_3PO_4) eine grössere Neutralisationswärme als die starken Säuren besitzen, was früher Vielen so unerklärlich erschien, hat ihre vollständige Erklärung aus der negativen Dissociationswärme dieser Säuren gefunden.

---

[1]) Arrhenius: Bihang der Stockholmer Akad. 8, Nr. 14, S. 68. 1884.

4. Negative Temperaturkoeffizienten.

Es ist leicht, auf Grundlage der Dissociationstheorie einzusehen, dass es nicht nur nicht unmöglich ist, dass ein Elektrolyt unter Umständen negative Temperaturkoeffizienten haben kann, sondern auch, dass es solche geben muss. Da früher allgemein die Ansicht geherrscht hat, dass solche nicht vorkommen können, und jedenfalls kein solcher in den Hunderten von bisher untersuchten Fällen sicher konstatiert worden ist, so schien es mir von Interesse, ein paar negative Temperaturkoeffizienten des Leitungsvermögens von Elektrolyten aufzusuchen. Es sei ein relativ wenig dissociierter Elektrolyt bei $t_0{}^0$ vom Dissociationsgrade Δ, und Δ sei der Einfachheit halber so klein, dass man $(1-\Delta)$ mit genügender Annäherung gleich 1 setzen kann. Wenn ich diesen Elektrolyten um t^0 erwärme, so ändert sich die Leitfähigkeit zufolge zweier Umstände; teils nimmt die Reibung der Jonen im Verhältnis $1:(1+\alpha t)$ ab, wo α der Temperaturkoeffizient der molekularen Leitfähigkeit für äusserste Verdünnung ist. α hat für alle Säuren (wir werden uns unten hauptsächlich mit Säuren beschäftigen) etwa denselben Wert 0·0162 bei 18°, weil bei diesen Körpern die Leitfähigkeit des H gegen die anderen Jonen sehr stark überwiegt, und α scheint sich nur sehr unbedeutend mit der Temperatur zu ändern. Setzen wir also $\alpha = 0{\cdot}0162$ bei 18° für alle Säuren. Zweitens ändert sich die Dissociation. Nun ist $\Delta^2:(1-\Delta).v = k$ nach der Dissociationsformel (1), und weiter ist $d\log_e k : dt = 1:T + A.W:R.T^2$ (vergl. S. 103). Zwar ändert sich diese Grösse ein wenig mit der Temperatur in einer bisher nicht genau formulierten Weise. Wir nehmen daher auch der Einfachheit halber an, dass dieselbe konstant sei. Dann ist $d\log_e k : dt =$ konstant; und da weiter v (die Verdünnung) konstant und Δ gegen 1 klein ist, so wird auch

$$2\,d\log_e \Delta = \text{konst.}\; dt = -2b\,dt$$

oder

$$\Delta_t = A e^{-bt}.$$

Meistens ist die Konstante $(-2b)$ in der Differentialgleichung negativ. Da nun das Leitungsvermögen (λ_t) gleich konst. Dissociationsgrad: Reibung der Jonen ist, so wird:

$$\lambda_t = A_1 . e^{-bt}(1+\alpha t),$$

wo A_1 für $t_0{}^0$ gültig ist und t von t_0 als Nullpunkt aus gerechnet wird. Diese Funktion λ_t hat offenbar ein Maximum, wenn

$$(1+\alpha t)b = \alpha. \qquad (5)$$

Oberhalb dieser Temperatur muss also die Leitfähigkeit abnehmen, wenn die Temperatur steigt, d. h. der Temperaturkoeffizient muss von da ab

negativ sein. Die Temperatur (t) des Maximalpunktes ist um so niedriger, je grösser b ist, d. h. je grösser die Dissociationswärme ist. Um die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung zu prüfen, wählte ich als Untersuchungsmaterial unterphosphorige Säure und Phosphorsäure, weil die beiden anderen Säuren, welche gute Resultate bei relativ niederen Temperaturen versprachen, nämlich HFl und $CHCl_2COOH$, teils flüchtig sind, teils (vom Wasser oder Glas) bei höheren Temperaturen leicht zersetzt werden. Ich steckte das die Lösungen enthaltende Widerstandsgefäss in ein grösseres mit Wasser gefülltes Bad, erhitzte dies auf nahe 100° und liess die Temperatur durch Verminderung der Heizflamme langsam sinken. Dann wurden die Leitfähigkeiten (λ) bei bestimmten Temperaturen (t) abgelesen. Ich erhielt fogende Resultate.

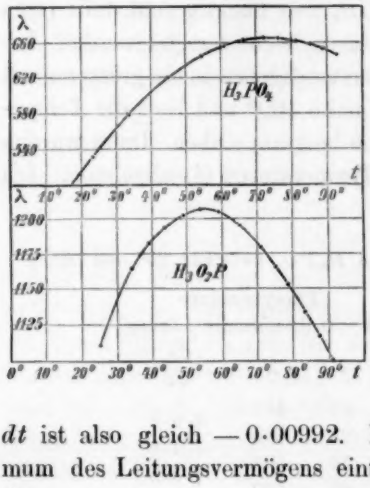
Tab. I. Leitungsvermögen von H_3O_2P und H_3PO_4 zwischen 25° und 95°.[1])

Unterphosphorige Säure (1·014-normale Lösung)			Phosphorsäure (3 × 0·98-normale Lösung)		
t	λ	$\frac{d\lambda}{dt}$	t	λ	$\frac{d\lambda}{dt}$
25	1110		12	470	
		+ 6			+ 5·6
34	1164		23	532	
		+ 3·6			+ 4·8
39	1182		33	580	
		+ 2·2			+ 3·3
44	1193		45	620	
		+ 1·8			+ 2·5
49	1202		55	645	
		+ 0·8			+ 1·7
54	1206		61	655	
		− 0·8			+ 1·0
59	1202		67	661	
		− 1·2			+ 0·6
65	1195		72	664	
		− 2·3			± 0·0
71	1181		76	664	
		− 3·8			− 0·3
75	1166		81	658	
		− 3·5			− 1·0
79	1152		85	658	
		− 5·0			− 1·0
83	1132		89	654	
		− 4·2			− 1·2
87	1115		93	649	
		− 4·0			
91	1099				

Wie man aus den obigen Ziffern gleich ersieht, besitzt das Leitungsvermögen der unterphosphorigen Säure ein Maximum bei etwa 54° bis 55°, dasjenige der Phosphorsäure ein solches bei etwa 74° bis 75°. Der Temperaturkoeffizient nimmt bei steigender Temperatur in beiden Fällen sehr stetig ab. Um die Thatsache sicher festzustellen, habe ich beide Versuche wiederholt; ich habe sowohl bei steigender, wie bei sinkender Temperatur gleiche Resultate erhalten. Es ist daher ausgeschlossen, dass

[1]) In den auf S. 114 stehenden Kurven habe ich der Übersichtlichkeit halber die Daten der Tab. I graphisch dargestellt.

die negativen Temperaturkoeffizienten von sekundären Umständen, wie Lösung des Glases oder Abdunstung oder Entstehung von Luftblasen bei den Elektroden, herrühren könnten. Übrigens kann man dieses Resultat mit Hilfe der bei niederen Temperaturen ausgeführten und deshalb nur geringen Störungen unterworfenen Beobachtungen kontrollieren. Nehmen wir 25° als Ausgangstemperatur (t_0). Der Temperaturkoeffizient (α) der Reibung, welcher bei 18° gleich 0·0162 ist, wird auf 25° umgerechnet gleich 0·01455. So viel würde also das Leitungsvermögen pro Grad zunehmen, wenn der Dissociationsgrad sich nicht änderte. Jetzt finden wir aber für H_3O_2P zwischen 25° und 39° die Zunahme nur gleich $0{\cdot}00463 \,.\, \lambda_{25}$. Also nimmt der Dissociationsgrad pro Grad im Verhältnis 1 : 1·00992 ab. $d \log_e \Lambda : dt$ ist also gleich — 0·00992. Die Temperatur, bei welcher ein Maximum des Leitungsvermögens eintritt, ist also bestimmt durch die Gleichung:



$$(1 + 0{\cdot}01455\, t) \times 0{\cdot}00992 = 0{\cdot}01455,$$

woraus t gleich 32° folgt. Diese Temperatur sollte also gleich 32° + 25° = 57° sein; die direkten Versuche ergeben etwa 55°.

Ebenso findet man für H_3PO_4 das Leitungsvermögen bei 25° gleich 542. In dem Intervall 25° bis 55° nimmt daher die Leitfähigkeit pro Grad nur um 0·00633 des Betrages bei 25° zu. Der Wert von $b = - d \log_e \Lambda : dt$ ist also gleich 0·01455 — 0·00633 = 0·0822. Also findet man t aus der Gleichung:

$$(1 + 0{\cdot}01455\, t) \times 0{\cdot}0822 = 0{\cdot}01455,$$

woraus $t = 53°$ kommt. Also würde das Maximum der Leitfähigkeit bei der Temperatur $t = 53° + 25° = 78°$ eintreten. Der direkte Versuch ergiebt t gleich etwa 75°. Es dürfte daher in keiner Hinsicht Zweifel darüber obwalten, dass die gefundenen Maximalpunkte vollkommen sicher konstatiert sind.

Es ist wohl kaum denkbar, dass man nach den bisherigen Ansichten ohne Zuhilfenahme der Dissociationstheorie die Existenz von negativen Temperaturkoeffizienten erklären könnte. Denn wenn von einem Elektrolyten eine ganz bestimmte und von der Temperatur unabhängige

Anzahl von Molekülen (Jonen) leitend wäre, so kann man nur folgende beide Gründe der Änderung der Leitfähigkeit anerkennen. 1) Die leitenden Moleküle (Jonen) bleiben nicht nur in Anzahl, sondern auch in Zusammensetzung durch die Temperaturänderung unverändert. Dann muss die Reibung der Jonen nach aller Erfahrung abnehmen, also die Leitfähigkeit zunehmen. 2) Die leitenden Moleküle könnten aus Hydraten bestehen und die Zunahme der Temperatur eine Änderung nicht der Anzahl, sondern der Zusammensetzung der Jonen hervorrufen. Alle bisherigen Erfahrungen lassen sich nur so deuten, dass die Zusammensetzung der Hydrate mit zunehmender Temperatur kleiner wird. Die leitenden Moleküle müssten also unter dieser Voraussetzung Wasser abspalten, d. h. die Anzahl der darin enthaltenen Atome bei höherer Temperatur vermindern. In diesem Fall würde die Reibung der Jonen auch aus diesem zweiten Grund abnehmen. Ebenso würde es gehen, wenn man annehmen würde, dass die leitenden Molekeln andere nichtleitende Molekel angelagert hätten. Es giebt also keinen anderen Ausweg, als anzunehmen, dass die Anzahl der leitenden Molekel mit steigender Temperatur vermindert wird, d. h. dass einige Molekeln leitend, andere nichtleitend sind, was als Ausgangspunkt für die Dissociationstheorie gedient hat.

Da es nicht ohne Interesse ist, eine ungefähre Angabe über die Lage der Temperatur zu besitzen, welche dem Maximalleitungsvermögen der Elektrolyte entspricht, so habe ich für einige Körper aus der Tabelle A diese Temperatur mittelst Formel (5) berechnet. Ich fand in dieser Weise folgende Annäherungswerte:

Tab. K. Temperatur des Maximalleitungsvermögens einiger Elektrolyte.

	Gehalt	a	b	t
$CHCl_2COOH$	0·2	0·0162	0·0083	81°
HFl	0·2	0·0162	0·0117	56°
C_3H_7COOH[1])	0·2	0·0162	0·0042	195°
HNO_3[2])	0·5	0·0157	0·0014	668°
$NaOH$	0·5	0·0213	0·0011	882°
$\frac{1}{2}CuSO_4$[3])	0·5	0·0256	0·0058	151°
KJ[4])	0·5	0·0231	0·0024	391°
$NaCl$	0·5	0·0253	0·0012	808°

[1]) C_3H_7COOH hat den niedrigsten Wert von t unter den untersuchten Fettsäuren.

[2]) HNO_3 hat den niedrigsten Wert von t unter den untersuchten starken Säuren.

[3]) $CuSO_4$ hat den niedrigsten Wert von t unter den untersuchten Salzen.

[4]) KJ hat den niedrigsten Wert von t unter den untersuchten einwertigen Salzen.

Es sind also nur einige von den schwachen Säuren und vielleicht die am wenigsten dissociierten Salze (analog Kupfersulfat), für welche Aussicht vorhanden ist, dass man mit den jetzigen Hilfsmitteln die Temperatur des Maximalleitungsvermögens experimentell aufsuchen kann. Für die stark dissociierten Elektrolyte, wie Salpetersäure, Natron, Jodkalium und Chlornatrium, liegt diese Temperatur jedenfalls sehr hoch, wenn auch die oben berechneten Werte derselben auf Grund der grossen Extrapolation nicht unbedeutend fehlerhaft sind.

Leipzig, zweites (physikalisch-)chemisches Laboratorium. Juni 1889.

Über die Konstitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zu Kohlensäure.

Von

J. Setschenow.

(Vorläufige Mitteilung.)

Das von mir vor mehr als drei Jahren begonnene Studium der Absorptionserscheinungen von Kohlensäure durch die Lösungen von Salzen starker Säuren[1]) ist so weit vorgeschritten, dass es endlich möglich geworden ist, das Gewonnene in einem bestimmten Sinne kurz zusammenzufassen. Eine derartige Zusammenfassung, als Einleitung in die ausführliche Beschreibung der Versuche (welche übrigens schon im Drucke ist), ist in unserem Falle unerlässlich, da die letztere wegen der grossen Mannigfaltigkeit des Materials mit zu vielen Einzelnheiten zu thun hat.

Dem Inhalte nach stellt die Untersuchung eine rein absorptiometrische Studie dar und beschäftigt sich als solche in erster Linie mit dem Absorptionsvorgange von Kohlensäure in seiner Abhängigkeit von dem Drucke des Gases, von der Temperatur[2]) und der Konzentration der absorbierenden Lösungen. Dementsprechend führe ich die hierauf bezüglichen Ergebnisse als Grundthatsachen an.

Grundthatsachen.

1. Alle Salze mit starken Säuren absorbieren in ihren wässerigen Lösungen Kohlensäure innerhalb $^1/_3$ Atmosphäre wie Wasser nach dem Daltonschen Gesetze.

2. Die Absorptionskoeffizienten der Salzlösungen sind durchweg (nur Fälle äusserst starker Verdünnungen abgerechnet) kleiner, als diejenigen des Wassers bei den entsprechenden Temperaturen und wachsen mit der Verdünnung der Lösungen stetig an.

---

[1]) Die hierauf bezüglichen Mitteilungen befinden sich in den Mém. St. Pet. Ak. **34** und **35**, 1886 und 1887.

[2]) Dieser Punkt bleibt in der Zusammenfassung unberücksichtigt, da der Einfluss der Temperatur auf die Absorption noch zu wenig bearbeitet ist.

3. Das numerische Gesetz, nach welchem ihr Anwachsen erfolgt, ist im allgemeinen durch die Gleichung $y = \alpha e^{-\frac{k}{x}}$ gegeben, in welcher y den Absorptionskoeffizienten der Salzlösung, α denjenigen des Wassers bei gleicher Temperatur, e die Basis der natürlichen Logarithmen, x das mit der Verdünnung variable Volumen der Salzlösung und k diejenige Konstante bedeutet, von deren Grösse die Steilheit der Kurve abhängt.

Die Absorptionskoeffizienten folgen jedoch dieser Gleichung nicht ganz genau und zeigen in dieser Beziehung zwei Abweichungen an, von denen die eine allen Salzen gemeinsam ist, die andere nur einen Teil derselben betrifft.

4. Die allen Salzen gemeinsame Abweichung ist an den konzentrierten Lösungen wenig merklich, nimmt mit der Verdünnung beständig zu und besteht darin, dass die Koeffizienten resp. die Ordinaten der beobachteten Absorptionskurven von Anfang an steiler als diejenigen der typischen Kurve anwachsen.

5. Die zweite Abweichung ist umgekehrt nur an den anfänglichen Teilen der Kurven merklich und zwar um so schärfer, je konzentrierter die Lösung ist. Hier lassen sich die beobachteten Absorptionskoeffizienten (y) durch Rechnung in zwei Teile, u und v, zerlegen, von denen der grössere, (u), gleich den Absorptionskoeffizienten der vorigen Salzgruppe, nach der Gleichung $y = \alpha e^{-\frac{k}{x}}$ und zwar ebenfalls etwas rascher als die Ordinaten dieser Kurve anwächst; während der andere kleinere proportional der Salzmenge in der Lösung abnimmt.[1])

Nach dem ersten Typus (ohne die Komplikation durch v) absorbieren die Lösungen von $NaCl$, $NaBr$, Na_2SO_4, $NaNO_3$, K_2SO_4, $LiCl$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $BaCl_2$, BaN_2O_6, $CaCl_2$, CaN_2O_6, $K_4FeC_6N_6$, CaN_2O_6, $ZnSO_4$, ZnN_2O_6 und PbN_2O_6.

Nach dem zweiten Typus absorbieren die Lösungen von KCl, KBr, KJ, KNO_3, $KSCy$, $NaClO_3$, NH_4Cl, $N_2H_8SO_4$ und NH_4NO_3.

Die Endresultate, zu denen mich das Studium der aufgezählten Thatsachen geführt hat, beziehen sich: A) auf die Konstitution der Salzlösungen, gleichviel ob die Säure des Salzes stark oder schwach ist; und B) auf die Natur des Vorganges der Kohlensäureabsorption durch die beiden Bestandteile der Salzlösungen.

A) In allen ihren Reaktionen mit Kohlensäure verhält sich die Salzlösung als ein Komplex von Stoffen, in welchen das Gas bei seiner Ab-

[1]) Das gleiche Anwachsen von y in der ersten Salzgruppe und von u in der zweiten giebt die Möglichkeit, beide Salzgruppen untereinander zu vergleichen.

sorption gewisse Widerstände, resp. gewisse Anziehungen erfährt. Unter diesen sind die Anziehungen zwischen dem Salze und dem Wasser im Vergleich zu den übrigen so schwach, dass die Salzlösung nicht selten ein einfaches Nebeneinanderliegen chemisch intakter und nur physikalisch zusammenhängender Stoffe darstellt. Im Grunde erleidet jedoch das Salz bei seiner Auflösung eine (mit der Verdünnung zunehmende) Änderung in seinem inneren Gefüge, eine Auflockerung des chemischen Zusammenhanges zwischen seinen Bestandteilen. Andererseits erweisen sich bei näherer Betrachtung auch die Anziehungen zwischen dem Wasser und dem (aufgelockerten) Salze eher chemischer, als physikalischer Art. Aus diesen Gründen ist die Salzlösung als eine Art höchst schwacher chemischer Verbindung von Salz und Wasser zu betrachten, welche der Verbindung „Salz + Krystallwasser" zur Seite und zwar als eine in Bezug auf die Stärke des Zusammenhanges zwischen ihren Bestandteilen niedrigere Stufe gestellt werden muss.

B) Dieser Definition zufolge bieten auch die konzentriertesten Lösungen von Salzen stets zwei Angriffspunkte für die darauf einwirkende Kohlensäure dar: das Gas reagiert gleichzeitig mit dem Wasser und mit dem aufgelockerten Salze, und zwar sind beide Reaktionen im Grunde als chemische zu betrachten. Bei der Reaktion mit dem Wasser hat das Gas die Anziehungen des Salzes auf das Wasser zu überwinden, welche wir oben als chemische bezeichnet hatten, und die Reaktion mit dem Salze ist als ein Kampf von zwei Säuren um die Base aufzufassen.

Die Schlüsse A und B setzen eine Reihe von bewiesenen Thatsachen voraus, und diese samt ihren Beweisen hatte ich in fünf Gruppen eingeteilt, die sub a, b, c, d, und e folgen.

a. Analogien der Salzlösungen (in absorptiometrischer Beziehung) mit den physikalischen Komplexen von Stoffen.

b. Auflockerung des Salzes durch das Wasser.

c. Analogien der Salzlösungen mit den chemischen Komplexen von Stoffen.

d. Die Reaktion der Kohlensänre mit dem Wasser der Lösung.

e. Die Reaktion der Kohlensäure mit dem Salze der Lösung.

a. Die Absorption des Gases nach dem Daltonschen Gesetz pflegt man in der Absorptiometrie als einen physikalischen Vorgang zu betrachten (was, wie wir aus dem Folgenden sehen werden, nicht streng richtig ist); — die Salzlösungen absorbieren Kohlensäure nach diesem Gesetze; — folglich sind ihre Anziehungen zur Kohlensäure ebenfalls physikalischer

Art, oder sind wenigstens gleicher Ordnung mit den physikalischen Anziehungen.

Das Anwachsen der Absorptionskoeffizienten mit der Verdünnung der Lösungen ist ferner ein stetiges; folglich ändern sich hierbei die an der Absorption der Kohlensäure beteiligten Anziehungen innerhalb der Flüssigkeit ebenfalls stetig und nicht sprungweise, wie die chemischen. Die Salzlösung verhält sich hiermit gegen die Verdünnungen wie ein echter physikalischer Komplex von Stoffen.

b. Die Andeutung darauf, dass das aufgelöste Salz sich in einem Zustande der Auflockerung befindet, ist schon in der Verdünnungsweise der Lösungen enthalten, für welche die Formel $y = \alpha e^{-\frac{k}{x}}$ gilt (die Variable x bedeutet das Volum der Salzlösung). Dieser Gleichung zufolge beteiligt sich nämlich das Salz an den absorptiometrischen Erfolgen nicht vermöge seiner Masse in der Lösung, sondern vermöge seiner Verteilungsdichte in der Flüssigkeit (Salzmenge dividiert durch das Volumen der Lösung).

Bewiesen wird die Thatsache erst durch Beobachtungen an mässig und stark verdünnten Lösungen.

Folgten die Absorptionskoeffizienten der letzteren genau der Gleichung $y = \alpha e^{-\frac{k}{x}}$, so würden sich dieselben mit Zunahme von x dem Zahlenwerte von α (d. h. dem Koeffizienten des Wassers) mehr und mehr nähern, ohne diesen je zu erreichen. An einer 0·6prozentigen Lösung von Chlornatrium (eines Salzes, welches zu den am schwersten durch Kohlensäure in seinen Lösungen zersetzbaren gehört) habe ich hingegen einen in Vergleich mit α höheren Absorptionskoeffizienten gefunden. Für die dem $x = n$ und $2n$ entsprechenden Ordinaten, y_n und y_{2n}, der Kurve $y = \alpha e^{-\frac{k}{x}}$ gilt ferner stets das Verhältnis $y_{2n} < \frac{y_n + \alpha}{2}$, oder höchstens das Verhältnis $y_{2n} = \frac{y_n + \alpha}{2}$, namentlich wenn x sehr gross wird. Bei den Absorptionskoeffizienten der Salzlösungen trifft man hingegen schon bei relativ mässigen Verdünnungen das Verhältnis $y_{2n} > \frac{y_n + \alpha}{2}$ an, welches nicht anders als im Sinne einer direkten Beteiligung des Salzes (nebst dem Wasser der Lösung) an der Absorption der Kohlensäure gedeutet werden kann. Bedenkt man hierbei, dass Salze mit schwachen Säuren sogar in ihren konzentrierten Lösungen durch Kohlensäure zersetzt werden, dass

die Zersetzung mit der Verdünnung relativ zu der Salzmenge zunimmt,[1]) und endlich, dass die Avidität der starken Säuren zu den Basen doch nicht unendlich gross ist im Vergleich mit der der schwachen Säuren, so kann die durch das Verhältnis $y_{2n} > \frac{y_n + a}{2}$ angezeigte Reaktion der Kohlensäure mit dem Salze offenbar in nichts anderem als in einer Zersetzung des letzteren, in einem Kampfe zwischen zwei Säuren um die Base, bestehen.

Das aufgelöste Salz erleidet also mit dem Vorschreiten der Verdünnung eine allmähliche (die Koeffizienten wachsen ja stetig an) Änderung in seinem inneren Zustande, welche schon bei mässiger Verdünnung zu einer merklichen Zersetzung des Salzes durch Kohlensäure führt. Hieraus ergiebt sich die allmählich zunehmende auflockernde Wirkung des Wassers auf das Salz von selbst.

Weiter unten (sub e) werden Beweise angeführt, dass das Salz auch in den konzentriertesten Lösungen mit Kohlensäure reagiert.

c. Aus dem numerischen Gesetze für das Anwachsen der Absorptionskoeffizienten lässt sich sehr leicht folgender Satz ableiten:

Wird eine und dieselbe Salzmenge in verschiedenen wässerigen Flüssigkeiten zu gleich grossem Volumen aufgelöst, so erhält man Lösungen, deren Absorptionskoeffizienten sich wie diejenigen der angewandten Auflösungsmittel untereinander verhalten.

Sind, mit anderen Worten, die Absorptionskoeffizienten der letzteren etwa α, β und γ und kann der Absorptionskoeffizient der ersten Lösung etwa in der Form $y = \alpha m$ (wo $m < 1$ ist) geschrieben werden, so müssen für die Absorptionskoeffizienten der übrigen zwei Lösungen etwa die Ausdrücke $y' = \beta m$ und $y'' = \gamma m$ gelten.

Bei experimenteller Prüfung hat sich der Satz als annähernd richtig herausgestellt.

Durch zweimalige Umgestaltung desselben erhält man zwei weitere Sätze.

Werden gleich grosse Mengen eines und desselben Salzes zu gleich grossem Volumen in einer und derselben Flüssigkeit aufgelöst, so erhält man (identische) Lösungen gleichen Absorptionsvermögens.

Werden gleich grosse Mengen chemisch verwandter Salze zu gleich grossem Volumen in einer und derselben Flüssigkeit

[1]) Diese beiden Thatsachen wurden von mir schon in meiner ersten Arbeit mit den Salzlösungen von 1875 bewiesen.

aufgelöst, so erhält man Lösungen gleichen oder nahe gleichen Absorptionsvermögens, je nach der Verwandtschaft der Salze.

In dem letzten Satze, soweit derselbe aus dem zweiten stammt, können vielleicht „gleich grosse Mengen chemisch verwandter Salze" durch „äquivalente Mengen chemisch verwandter Salze" ersetzt werden. Auch habe ich bei dem Vergleich der Lösungen verschiedener Salze beide Formen des dritten Satzes geprüft und die Resultate fielen zu gunsten der Berechnung der Salze in äquivalenten Mengen bei gleich grossem Volumen der Lösungen aus. Unter dieser Bedingung ergaben nämlich die Lösungen von $BaCl_2$ und $CaCl_2$, von $MgSO_4$ und $ZnSO_4$ (paarweise) gleich grosses Absorptionsvermögen und diejenigen von $NaCl$ und $NaBr$, von KCl, KBr und KJ standen in dieser Beziehung nahe bei einander. Es muss also für die Lösungen chemisch verwandter Salze angenommen werden, dass das Salz auf das dasselbe auflösende Wasser vermöge seiner chemischen Masse wirkt, dass ihre gegenseitigen Anziehungen mit anderen Worten chemischer Art sind.

Aber auch für die Gesamtheit der Salzlösungen hat sich ihr Vergleich nach dem Massstabe „äquivalenter Salzgehalt bei gleich grossem Volumen" als erfolgreich erwiesen, indem derselbe gestattet, alle Einzelnheiten der tabellarischen Zusammenstellung der Salze in folgenden zwei Sätzen zu resümieren:

Bei gleicher Base absorbieren die Kohlensäure die Sulfate am schwächsten, hierauf folgen die Chloride und die letzte Stelle nehmen die Nitrate ein.

Bei gleicher Säure absorbieren die Kohlensäure die Salze des Natriums am schwächsten, hierauf folgen diejenigen des Kaliums und die letzte Stelle nehmen die Ammoniumsalze ein.

Von einem absorptiometrischen Vergleich der Lösungen verschiedener Salze konnte man von vornherein nichts weiter als eine gewisse gesetzmässige Anordnung der letzteren nach ihren Säuren und Basen erwarten. Der Vergleich nach unserem Massstabe hat eine solche geliefert, folglich ist der Massstab allgemein gültig. Der obige Schluss, in Bezug auf die chemische Natur der Anziehungen zwischen dem Salze und dem Wasser in den Lösungen, muss also auf alle Salzlösungen ausgedehnt werden.

Zu demselben Schlusse führt die Betrachtung der relativen Salz- und Wassermengen in den Lösungen verschiedener Salze bei gleich grossem Absorptionsvermögen der Flüssigkeiten, namentlich wenn man die extremen Fälle zusammenstellt. So sind z. B. die absorptiometrischen Wirkungen von 71 g Na_2SO_4 auf 350 g Wasser und die von 97·1 g $KSCy$ auf 66·25 g Wasser einander gleich. Physikalisch ist ein solcher Unterschied in der

Masse der wirkenden Stoffe bei der Gleichheit des Effektes schwer zu verstehen; der Unterschied wird hingegen sogleich verständlich, sowie man den Wirkungen chemische Anziehungen zwischen den Stoffen zu Grunde legt.

In demselben Sinne sprechen endlich die absorptiometrischen Analogien zwischen den Salzen und den Säuren im aufgelösten Zustande, an welchen letzteren (namentlich an den Säuren, welche von Hause aus flüssig sind) man alle klassischen Zeichen der chemischen Verbindung von Stoffen konstatieren kann (siehe unten sub e).

d. Fasst man die Salzlösung als eine Art höchst schwacher chemischer Verbindung von Salz und Wasser auf, so ist zugleich damit die Beteiligung des letzteren, als solchen, an der Absorption der Kohlensäure in der Salzlösung mit Notwendigkeit gegeben. Die Absorption des Gases stellt nämlich alsdann einen Zersetzungsvorgang dar, deren Erfolg von der relativen Stärke der Anziehungen zwischen dem Salze und dem Wasser einerseits, zwischen dem Wasser und der Kohlensäure andererseits abhängig ist.

Auch stimmt hiermit der oben in c aus dem numerischen Gesetze für das Anwachsen der Koeffizienten abgeleitete Satz überein, sofern in diesem Satze unmittelbar der Gedanke enthalten ist, dass das Auflösungsmittel einer gegebenen Lösung sich an der Absorption des Gases mit dem ihm eigenen Koeffizienten beteiligt.

e. Um kurz und bündig den langen Weg zu beschreiben, auf dem es mir gelungen ist, die direkte Beteiligung der Salze (sogar der am allerschwersten in ihren Lösungen durch die CO_2 zersetzbaren) auch in den konzentriertesten Lösungen zu beweisen, bin ich genötigt, von einer theoretischen Betrachtung auszugehen.

Zu dem Ende stellen wir uns eine von Hause aus flüssige Substanz vor (dieselbe möge *Sz* heissen), deren schwache chemische Affinitäten zu Kohlensäure und Wasser gleich denjenigen des Salzes, mit den Anziehungen von Kohlensäure zum Wasser gleicher Ordnung wären. Der Absorptionskoeffizient von *Sz* sei für eine gewisse Temperatur a und derjenigen des Wassers α. Unter den gemachten Annahmen würde ein geringer Zusatz von Wasser zu *Sz* den Absorptionskoeffizienten des letzteren mehr oder weniger und denjenigen des Wassers sehr bedeutend erniedrigen, da die Affinitäten des ersteren zu Kohlensäure vom Wasser nur teilweise und die des Wassers vom *Sz* umgekehrt sehr stark in Anspruch genommen sind. Ein starker Wasserzusatz würde natürlich umgekehrt das Absorp-

tionsvermögen von *Sz* stark und dasjenige des Wassers umsoweniger herabsetzen, je mehr von dem letzteren zu *Sz* zugesetzt worden ist. Das Zusammenkommen von *Sz* mit Wasser würde, mit anderen Worten, stets eine reciproke Hemmung des Absorptionsvermögens beider Flüssigkeiten zur Folge haben. Sind hierbei die Anziehungen von *Sz* zu Wasser stärker als die von Kohlensäure zu Wasser, so müssen die Absorptionskoeffizienten der Gemische bei sehr geringen Wasserzusätzen erst steil und dann flacher und flacher abnehmen, bei starken Verdünnungen hingegen beständig anwachsen. Die Absorptionskurve der Gemische muss, mit anderen Worten, im Beginn ihres Verlaufes absteigend sein, hierauf eine Umkehr erleiden und von hier an beständig ansteigen.

Substanzen wie *Sz* habe ich in Schwefelsäure [1]) und Milchsäure gefunden. Die Absorptionskoeffizienten ihrer Gemische mit Wasser wiesen den oben angegebenen Verlauf auf und blieben der Grösse nach sogar bei ziemlich starken Verdünnungen unterhalb der entsprechenden Werte von a und α liegen. Die gemischten Flüssigkeiten verhalten sich somit wie echte chemische Verbindungen, da in denselben die primären Eigenschaften der gemischten Stoffe verschwunden sind.

Gleichzeitig hiermit haben mir vergleichende Versuche gezeigt, dass der ansteigende Teil der Absorptionskurven von Schwefelsäure und Milchsäure, ebenso wie die Kurven einiger anderer Säuren (Citronen-, Weinstein- und Metaphosphorsäure) in Bezug auf ihren Verlauf den Absorptionskurven von Salzen sehr ähnlich aussehen: den ersteren geht eigentlich nur jene Eigentümlichkeit der Salzkurven ab, welche von der Base des Salzes abhängig ist. Hieraus war schon mit grosser Wahrscheinlichkeit zu schliessen, dass das an den flüssigen Säuren in Bezug auf die hemmende Wirkung des Wassers Gefundene auch für die Salzlösungen gelten muss. Die darauf folgenden Versuche, indem sie diese Vermutung bestätigt haben, brachten zu gleicher Zeit die gesuchte Entscheidung der Frage.

Bestehen die erwähnten Verhältnisse in den Salzlösungen wirklich, so muss erwartet werden, dass man durch eine künstliche Abschwächung der Anziehungen zwischen dem Salze und dem Wasser in der Lösung, bei unveränderter Verteilungsdichte des Salzes in der Flüssigkeit, den auf das Salz kommenden Teil der totalen Absorptionsgrösse in die Höhe treiben kann. Es war ferner zu erwarten, dass die Effekte der Abschwächung besonders scharf an den Lösungen von Salzen mit schwachen Säuren her-

[1]) Versuche an den Gemischen von Schwefelsäure mit Wasser habe ich schon längst veröffentlicht.

vortreten müssen, da hier die chemischen Absorptionsgrössen sehr hoch sind und zudem ein bedeutender Teil des vom Salze gebundenen Gases sich in einem beweglichen Zustande befindet. Auch waren die Versuche an Salzen sowohl mit schwachen wie starken Säuren angestellt. Behufs der Abschwächung der Anziehungen zwischen dem gegebenen Salze und dem Wasser habe ich in die Lösung ein neues, dem ersteren gegenüber indifferentes Salz (dieses war stets ein Salz mit starker Säure) eingeführt, ohne das Volumen der Lösung, resp. die Verteilungsdichte des primär aufgelösten Salzes zu ändern.

Die Resultate entsprachen den Erwartungen.

Nachdem auf diese Weise die Beteiligung der Salze an der Absorption von Kohlensäure für starke Lösungen von $NaCl$, $NaNO_3$ und Na_2SO_4 bewiesen war, blieb nur noch übrig zu zeigen, dass Salze von Kalium und Ammonium durch Kohlensäure leichter zersetzbar sind, als die von Natrium. Zu dem Ziele gelangte ich mittelst vergleichender Absorptionsversuche an den Lösungen dieser Salze mit schwachen Säuren, bei äquivalentem Salzgehalt und gleich grossem Volumen der Lösungen.

Meine Beobachtungsmethode giebt mit voller Sicherheit nur die zweite Dezimale der Bunsenschen Koeffizienten an, während kleine Schwankungen in der dritten Dezimale schon in die Fehlergrenzen der Methode fallen. Zu diesem Schlusse haben mich viele Hunderte von Versuchen geführt. Daher sind die hier angeführten Thatsachen nur innerhalb dieser Grenzen als streng gültig zu betrachten.

St. Petersburg.

Referate.

1. Molekulargewichtsbestimmungen aus dem osmotischen Druck von A. Ladenburg (Berl. Ber. **22,** 1225—1226. 1889). Der Verfasser teilt mit, dass er sich mit der von Pfeffer experimentell und von van't Hoff theoretisch begründeten Methode der Molekulargewichtsbestimmung aus dem osmotischen Druck beschäftige. Da er noch keine befriedigenden Resultate erhalten hat, möchte er sich das Recht wahren, „ungestört" in dieser Richtung weiter arbeiten zu können. *W. O.*

---

2. Die Einheit der Atomgewichte von L. Meyer und K. Seubert (Berl. Ber. **22,** 872—879. 1889). Die Verfasser wenden sich gegen den Vorschlag (**3,** 362) von B. Brauner (zu dem auch der Referent gelangt ist, **2,** 765) das Atomgewicht des Sauerstoffs ein für allemal auf 16·000 festzustellen, um der Unsicherheit über das Verhältnis zwischen Sauerstoff und Wasserstoff zu entgehen. Sie halten auch angesichts der neueren Messungen daran fest, dass das Verhältnis $O:H$ gleich 15·96 zu setzen sei, und gestehen dem Einwande, dass man nicht eine ungenau bekannte Zahl als Einheit für weit genauere Bestimmungen benutzen darf, nur wenig Gewicht zu. Einerseits sei die Unsicherheit in Bezug auf Sauerstoff häufig grösser, als die jenes Verhältnisses, und zweitens blieben die Verhältniszahlen der anderen Atomgewichte dieselben, welche Einheit man auch wähle. Zum Schluss polemisieren die Verfasser energisch gegen die Proutsche Hypothese. *W. O.*

---

3. Über die Einheit der Atomgewichte von W. Ostwald (Berl. Ber. **22,** 1021—1024. 1889). Gegen die Erwägungen von L. Meyer und K. Seubert wendet sich der Verfasser mit der Darlegung, dass es in den messenden Wissenschaften sinnwidrig erscheint, wichtige Grössen mit einem Mass zu messen, welches weniger genau bekannt ist, als die zu messenden Grössen sich bestimmen lassen. Er erwartet, dass in der Chemie sich ein ähnlicher Vorgang vollziehen werde, wie in der Physik mit der Definition des Meters und Ohms, wo eine willkürliche aber scharf messbare Grösse als Einheit festgesetzt wurde, ohne Rücksicht darauf, dass der Wert derselben mit dem theoretischen nicht völlig übereinstimmt. Ebenso sei ohne Rücksicht auf den thatsächlichen Wert des Verhältnisses $O:H$ als praktisches Mass der Atomgewichte $O = 16·000$ festzustellen. *W. O.*

---

4. Die Basis der Atomgewichte von B. Brauner (Berl. Ber. **22,** 1186—1192. 1889). Der Verfasser betont von neuem die Unzulässigkeit einer Einheit der Atomgewichte von so unsicherer Beschaffenheit, wie es der Wasserstoff ist, und wiederholt den Vorschlag, Sauerstoff als Einheit anzuerkennen, indem man das Atomgewicht derselben auf 16·000 festsetzt. Es werden alsdann all die Gründe auseinandergesetzt, welche für eine solche Wahl sprechen, und eine endgültige Entscheidung wird vom allgemeinen Stimmrecht der Chemiker erwartet. *W. O.*

---

5. Die Einheit der Atomgewichte von L. Meyer und K. Seubert (Berl. Ber. **22**, 1392—1396. 1889). Fortsetzung der eben erwähnten Polemik (s. oben). Die Verfasser halten daran fest, dass die Zahl 15·96 die „richtigste" für das Atomgewicht des Sauerstoffs ist, ohne auf die vom Referenten gestellte Alternative, ob als Norm Wasserstoff oder Sauerstoff dienen solle, einzugehen. *W. O.*

---

6. Einfache Molekulargewichtsbestimmung gelöster Substanzen von W. Will und G. Bredig (Berl. Ber. **22**, 1084—1092. 1889). Die Verfasser wenden die vom Referenten angegebene, von J. Walker für wässerige Lösungen ausgearbeitete Methode (**2**, 602. 1888) der relativen Dampfdruckbestimmung zur Molekulargewichtsbestimmung in alkoholischen Lösungen an. Nur wurde statt der Wägung des Dampfes durch Absorption der Gewichtsverlust der Kugelröhren bestimmt. Die erhaltenen Resultate stimmen ziemlich befriedigend. *W. O.*

---

7. Zur Lehre von der Autoxydation von M. Traube (Berl. Ber. **22**, 1496 bis 1514. 1889). Der Verfasser polemisiert gegen die Theorie von Hoppe-Seyler, nach welcher nascierender Wasserstoff, in dem er Sauerstoffmolekeln spaltet, um sich mit einem Atom derselben zu verbinden, Sauerstoff in Freiheit setzt, und dadurch oxydierend wirkt, indem er zeigt, dass in vielen Fällen solche oxydierende Wirkungen nicht stattfinden. Dagegen entstehen, entsprechend den Versuchen Schönbeins, Wasserstoffsuperoxyd in grosser Menge, wenn Metalle mit Wasser und Luft geschüttelt wird. Der Verfasser findet eine Erklärung dafür in der Auffassung, dass das Wasserstoffsuperoxyd eine Wasserstoffverbindung des „molekularen" Sauerstoffs sei. Die Wirkung des Zinks erfolge daher nach dem Schema

$$Zn + 2H^2O + O^2 = Zn(OH)^2 + H^2O^2.$$

Man kann dieser Auffassung zustimmen, die in der That viel wahrscheinliches hat, ohne mit dem Verfasser anzunehmen, dass der im Wasserstoffsuperoxyd enthaltene Sauerstoff gewöhnlicher molekularer Sauerstoff sei, da bei der üblichen Annahme der Konstitution $H—O—O—H$ der Vorgang eben so gut „erklärt" werden kann.

Die Oxydationswirkungen, welche bei Gegenwart von Luft durch Palladiumwasserstoff erfolgen, werden darauf zurückgeführt, dass sich zuerst Wasserstoffsuperoxyd bildet, welches durch Palladium katalytisch zerlegt wird. *W. O.*

---

8. Schlussbemerkung über Krystallisation und physikalische Bindung von G. Brügelmann (Berl. Ber. **22**, 1052—1053. 1889). Der von dem Verfasser früher aufgestellte Satz, dass bei gleichzeitiger Ausscheidung zweier verschiedener Stoffe gemischte Krystallisation eintreten müsse, wird dahin interpretiert, dass eine absolute Gleichzeitigkeit der Ausscheidung praktisch nicht zu erzielen sei und somit sein Satz weder bewiesen noch widerlegt werden könne. *W. O.*

---

9. Methode zur volumetrischen Bestimmung der in Wasser gelösten Gase von O. Pettersson (Berl. Ber. **22**, 1433—1439. 1889). Der Apparat be-

steht aus einem Kolben, an dessen Hals ein von einem Kühler umgebenes Eudiometer mit Hahn befestigt ist, und der mit einem seitlichen Rohr nach Art eines Destillierkolbens versehen ist, welches an einer Stelle zu einer Kugel erweitert und durch einen Gummischlauch mit einem Niveaugefäss verbunden ist. Das Wasser wird mit Schwefelsäure angesäuert und $^1/_2$ Stunde gekocht; dann wird Wasser durch den Kühler geleitet und das Gesamtvolum der im Eudiometer angesammelten Gase gemessen, welche dann wie gebräuchlich analysiert werden. Kontrollversuche gaben ziemlich befriedigende Zahlen; insbesondere findet eine Absorption der ausgekochten Gase im Wasser des Eudiometers nur sehr langsam statt. *W. O.*

Bücherschau.

An Elementary Text-Book of Chemistry by W. G. Mixter II. Ed. London, Macmillan & Co. 1889.

Das Problem, ein allen Anforderungen genügendes elementares Lehrbuch der Chemie zu schreiben, ist eines der schwierigsten. Es liegt dies hauptsächlich an der Beschaffenheit der Chemie selbst, welche sich in dem Stadium des Überganges von einer beschreibenden zu einer rationellen Wissenschaft befindet. Die rationellen Gesichtspunkte sind längst so wichtig geworden, dass sie aufmerksamste Behandlung verlangen, sie sind aber noch nicht so weit entwickelt, dass sie die Systematik des Unterrichts bestimmen können, letztere ist noch wesentlich an die naturhistorische Stoffanordnung gebunden.

Auch in dem vorliegendem Werk ist letztere benutzt, und zwar in der Form des „periodischen Systems“. Der Referent hat sich in seiner unter sehr verschiedenen Verhältnissen ausgeübten Lehrthätigkeit von der alleinseligmachenden Kraft desselben nicht überzeugen können. Auch in dem vorliegenden Werk will der Verfasser es benutzen, geht aber alsbald von dem strengen Schema ab, indem er mit der 7. Gruppe (in welcher neben den Halogenen das Mangan wunderlich genug steht) beginnt, mit der ersten fortfährt und darauf die 6. etc. bespricht.

Das einleitende physikalische Kapitel ist gut geschrieben, doch würde vielleicht der Inhalt desselben in den übrigen Teil hineinzuarbeiten gewesen sein; ebenso sind die eingeschalteten Erörterungen allgemeineren Charakters nicht immer ausreichend an die Mitteilung der Thatsachen geknüpft.

Doch dies sind Bedenken, welche fast jedes derartige Buch treffen. Darum sei ein unzweifelhafter Vorzug desselben, die Beschreibung zahlreicher nicht „brillanter“ sondern lehrreicher Versuche erwähnt. Insbesondere viele leicht ausführbare quantitative Experimente, deren Wert bei uns nicht immer genügend gewürdigt wird, seien der Beachtung der Fachgenossen empfohlen. *W. O.*

Tabellen zur chemischen Analyse von O. Wallach. 2. Aufl. Bonn, E. Weber. 1889. Preis: ℳ 4.

Die bereits in zweiter Auflage vorliegenden Tabellen zeichnen sich durch grosse Handlichkeit im Gebrauch aus und lassen überall die Hand des erfahrenen Lehrers erkennen. Erinnerungen von Belang hat der Referent nicht zu machen gefunden. *W. O.*

Fig. 5.

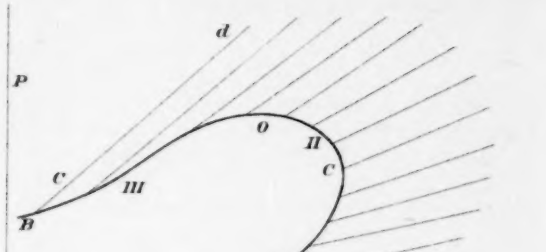
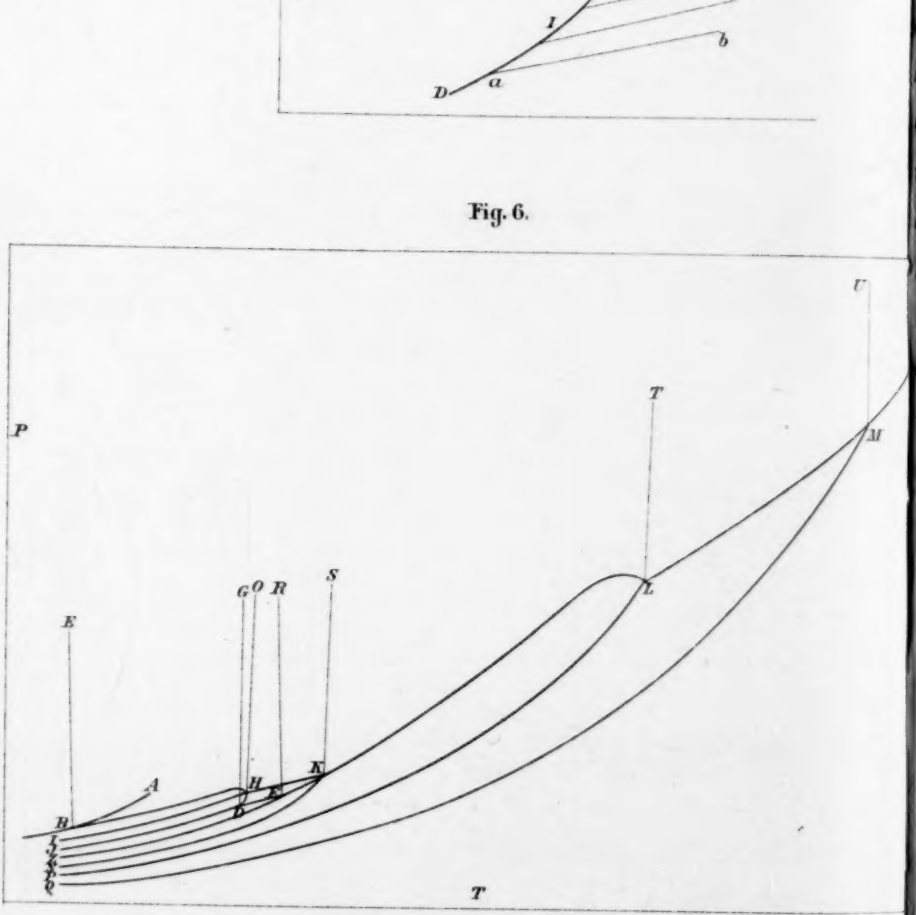
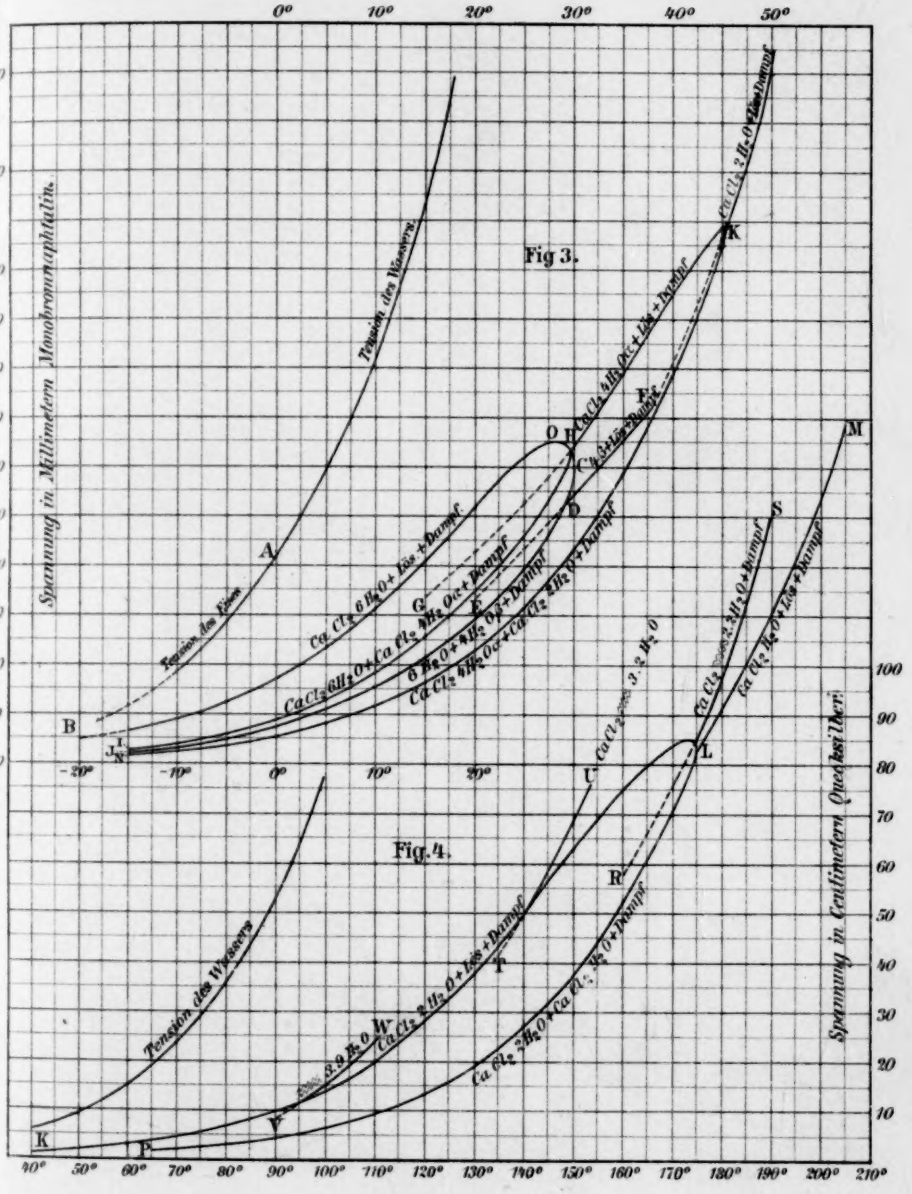


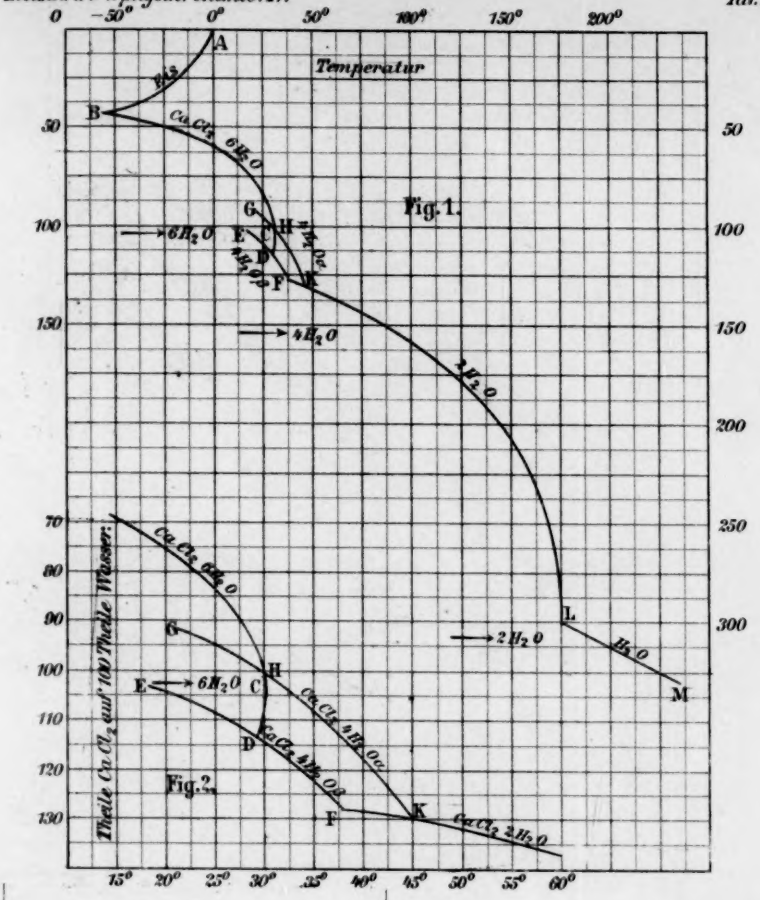
Fig. 6.

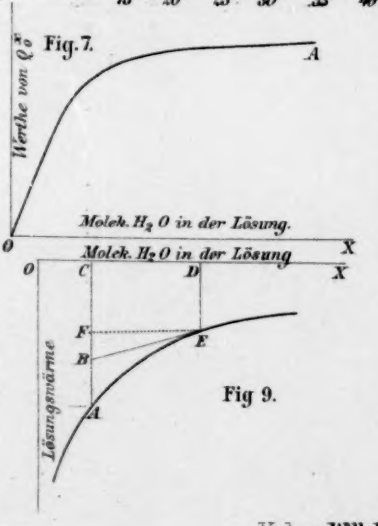


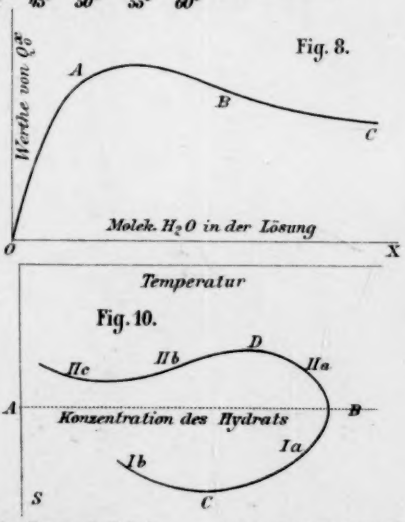
Verlag v. Wil in Leipzi



Lith. Anst. v. F. A. Funke, Leipzig.







Verlag v. Wilh. Engelmann in Leipzig. Lith. Anst. v. E. A. Funke, Leipzig.

Die elektromotorische Wirksamkeit der Jonen.

Von

Walther Nernst.

(Mit 3 Holzschnitten.)

Übersicht: 1. Die Fundamentalhypothesen. 2. Über ein allgemeines Prinzip für die in Elektrolyten wirksamen Kräfte. 3. Potentialdifferenz zwischen zwei verschieden konzentrierten Lösungen desselben Elektrolyten. 4. Flüssigkeitsketten. 5. Über die an der Grenzfläche umkehrbarer Elektroden auftretenden elektromotorischen Kräfte. 6. Über den Vorgang der Auflösung fester Körper. 7. Theorie der Konzentrationsketten. 8. Messungen. 9. Vergleich mit der v. Helmholtzschen Theorie der Konzentrationsketten. 10. Potentialdifferenz an der Grenzfläche zweier Elektrolyte. 11. Elektrolytische Thermoketten; Theorie und Messungen. 12. Über galvanische Elemente.
[Kapitel 3, 5, 6, 7 im Auszuge bereits mitgeteilt: Berl. Sitzungsber. S. 83—95. 1889.]

1. Die Fundamentalhypothesen.

Richtung und Grösse elektromotorischer Kräfte aus anderweitigen, der Messung zugänglichen Erscheinungen zu berechnen, war bisher nur in vereinzelten Fällen möglich; es gelang dies zum ersten Male Herrn v. Helmholtz im Jahre 1847 für die elektromotorische Kraft der Induktionsströme, welche sich, eins der glänzendsten Ergebnisse des Gesetzes von der Erhaltung der Kraft, aus der elektrodynamischen Wechselwirkung zwischen Leitern und Magneten ableiten liess.

Bedeutend später, im Jahre 1879, glückte wiederum Herrn v. Helmholtz der Nachweis, dass die elektromotorische Kraft der Ströme, welche man beobachtet, wenn zwei aus demselben Metall gebildete Elektroden in zwei miteinander kommunizierende Lösungen verschiedener Konzentration eines aus diesem Metall gebildeten Salzes eintauchen, sich aus den Dampfspannungen und den Hittorfschen Überführungszahlen dieser Lösungen berechnen lässt. Später dehnte Herr v. Helmholtz seine Rechnungen auch auf diejenigen Ströme aus, welche bei der paarweisen Gegeneinanderschaltung umkehrbarer galvanischer Elemente, wie z. B. des *Zn*-*Hg*-Calomel-Elementes, entstehen, wenn dieselben mit verschieden konzentrierter Lösung gefüllt sind. Bei diesen Konzentrationsströmen vereinfachen sich die Rechnungen sogar noch insofern, als dabei die Überführungszahlen herausfallen.

Auch die Theorie dieser elektromotorischen Kräfte ist aus den Prinzipien der mechanischen Wärmetheorie hergeleitet, und zwar hier mit

teilweiser Hinzuziehung des zweiten Hauptsatzes. Wie es in dem Wesen dieser so ungemein erfolgreichen Behandlungsweise physikalischer Probleme liegt, ist bei den erwähnten Entwickelungen die Mechanik des untersuchten Vorganges beinahe gar nicht in Betracht gekommen, und so sicher z. B. der innige Zusammenhang zwischen der elektromotorischen Kraft einer Konzentrationskette und den Dampfspannungen der Lösungen um Kathode und Anode erwiesen ist, so hat man bisher doch kaum versucht, über die Art und Weise, wie der Strom in einer solchen Kette zustandekommt, wo der Sitz der wirkenden elektromotorischen Kräfte zu suchen ist, sich Rechenschaft zu geben. Man hat bisher überhaupt die Frage nach der Mechanik der Stromerzeugung entweder nur in den allgemeinsten Umrissen oder unter Annahme gänzlich unbewiesener Voraussetzungen behandeln können.

Ich habe mich kürzlich bemüht, nachzuweisen,[1]) dass man bei weiterer Verfolgung der Konsequenzen, welche sich aus der van't Hoffschen Theorie der Lösungen ergeben, zu einer einfachen Anschauung gelangt, wie eine Gattung elektromotorischer Kräfte in Wirksamkeit tritt. Gelegentlich von Betrachtungen nämlich, welche ich anstellte, um einen Einblick in die Mechanik der Hydrodiffusion zu gewinnen, zeigte es sich, dass in einer elektrolytisch leitenden Lösung, in welcher wir nach dem Vorgange von Clausius im freien Bewegungszustande befindliche Jonen annehmen, stets eine elektrostatische Ladung und unter geeigneten Verhältnissen ein durch diese getriebener galvanischer Strom auftreten muss, wenn auf die Jonen irgend welche Kräfte einwirken, unter deren Einfluss allein sie nach Richtung oder Grösse verschiedene Geschwindigkeit erlangen würden; da ein solcher Bewegungszustand zur Anhäufung freier Elektrizität im Innern führen würde, müssen zu den obigen elektrische Zusatzkräfte hinzutreten, damit die Jonen sich den elektrostatischen Gesetzen gemäss in der Flüssigkeit gegeneinander verschieben; diese Zusatzkräfte eben sind es, welche, erzeugt durch sich passend anordnende elektrostatische Ladungen, die Bildung einer Potentialdifferenz in der Lösung verursachen.

Auf diesem Grundprinzip fussend ist es ein Leichtes, worauf ich bereits hingewiesen habe, z. B. die Grösse des Hallschen Phänomens in Elektrolyten oder die in einem rotierenden Elektrolyten auftretenden elektrostatischen Ladungen zu berechnen. Da es mir jedoch bisher nicht möglich war, diese Probleme experimentell anzugreifen, wozu ausserordentliche Hülfsmittel erforderlich wären, so verzichte ich hier auf ein weiteres Eingehen, und beschränke mich auf die Besprechung derjenigen elektro-

[1]) Nernst: diese Zeitschr. 2, 613. 1888.

motorischen Kräfte, welche als Zusatzkräfte zu den primär durch den osmotischen Druck hervorgerufenen hinzutreten.

Von der Erörterung dieser ausgehend, werden wir zu einer Anschauung, welche eine einfache mathematische Formulierung zulässt, über die an der Grenzfläche umkehrbarer Elektroden wirkende Potentialdifferenz gelangen, woraus sich dann unmittelbar die Theorie der Konzentrations- und verwandter Ketten ergiebt. Auch die Behandlung der elektrolytischen Thermoketten und der galvanischen Elemente wird keine Schwierigkeiten bieten; doch sollen sämtliche Rechnungen nur so weit geführt werden, als sie einer direkten experimentellen Bestätigung zugänglich gemacht worden sind.

Es sei hier kurz an die Voraussetzungen erinnert, von denen ich bei der Erörterung der Diffusion ausging, und auf welchen auch die hier mitgeteilten Betrachtungen fussen.

Mit Herrn van't Hoff[1]) nehmen wir an, dass die gleichartigen Molekeln eines Körpers in Lösung unter demselben Partialdruck stehen, wie wenn wir uns das Lösungsmittel, dessen Natur nicht in Frage kommt, entfernt und den gelösten Körper im gleichen Molekularzustande als Gas denselben Raum erfüllend zurückbleibend denken. Eine unmittelbare Folge hiervon ist, dass für den sogenannten „osmotischen Druck" eines gelösten Stoffes auch die Gasgesetze (Mariotte-Boylesches, Gay-Lussacsches, Dissociationsgesetz) gültig sind.

Mit dieser Hypothese gleichbedeutend ist folgende: Wenn wir einen gelösten Körper in umkehrbarer Weise aus einem Zustand in einen andern bringen, so ist hierzu dieselbe Arbeit erforderlich, wie wenn wir die gleiche Verwandlung mit dem Körper im Gaszustande vornehmen, indem wir uns alles in der gleichen Weise vor sich gehend, das indifferente Lösungsmittel jedoch entfernt denken, vorausgesetzt dass der Körper in den entsprechenden Phasen der beiden Verwandlungen gleiche „molekulare Konstitution" besitzt.

Wie nun aber die Gasgesetze, hauptsächlich wegen sekundärer Wechselwirkungen zwischen den Molekeln, nur annähernde Gültigkeit besitzen, so sind auch die Lösungen, mit denen man gewöhnlich operiert, von dem Zustande „idealer Lösungen" mehr oder weniger entfernt; ja die Abweichungen sind hier oft noch grösser, weil bei den Lösungen noch eine Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Körper hinzutritt. Doch wir werden für diese Abweichung von dem durch die erwähnten Gesetze bedingten einfacheren Zustande

[1]) Diese Zeitschr. 1, 481. 1887.

reichlich dadurch entschädigt, dass den Lösungen gewissermassen eine viel mehr entwickelte physikalische Individualität zukommt wie den Gasen, und dass daher van't Hoffs Hypothese auf eine ungleich mannigfachere Fülle von Erscheinungen anwendbar ist als die Vorstellungen, welche man sich bisher über das Wesen der Gase gebildet hat. Übrigens sind einzelne Folgerungen jener Hypothese, wie die von ihrem Urheber abgeleitete Beziehung zwischen Schmelzwärme eines Lösungsmittels und seiner Gefrierpunktserniedrigung[1]), die Dissociationsformel von Herrn Ostwald[2]), und neuerdings auch der von Herrn Arrhenius[3]) aufgestellte Parallelismus zwischen molekularer Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung, sogar einer recht exakten experimentellen Begründung zugänglich geworden.

Im Interesse der Einfachheit und Anschaulichkeit sollen in dieser Arbeit alle Betrachtungen und Rechnungen für „ideale Lösungen" von binären Elektrolyten durchgeführt werden, bei denen also sämtliche Molekeln der letzteren im gleichen Zustande sich befinden. Ausgehend von den Clausiusschen Betrachtungen über die elektrolytische Leitung hat bekanntlich Herr Arrhenius[4]) kürzlich nachgewiesen, dass unter Annahme der van't Hoffschen Hypothese jener Zustand derjenige der vollständigen Dissociation der Molekeln in die entgegengesetzt elektrisch geladenen Jonen ist, ein Resultat, zu welchem auch die mechanische Wärmetheorie hinführt[5]). Da nun aber die Elektrolyte bei den Verdünnungen, bei welchen man noch bequem mit ihnen experimentieren kann, von dem Zustande des gänzlichen Zerfalls in ihre Jonen stets mehr oder minder entfernt sind, so werden die unter Zugrundelegung dieser Annahmen abgeleiteten Formeln auch aus diesem Grunde noch einer Korrektion bedürfen; auf den Versuch, dieselbe anzubringen, habe ich in den meisten Fällen geglaubt verzichten zu dürfen.

Ausser dem osmotischen Druck treten als wichtigstes Glied in die Betrachtungen die Beweglichkeiten der Jonen ein, welche bekanntlich von Herrn Fr. Kohlrausch[6]) in die Wissenschaft eingeführt worden sind, d. h. die Geschwindigkeiten, mit welchen die Jonen unter dem Einflusse einer bestimmten Kraft im Lösungsmittel sich bewegen. Während ich früher bei der Theorie der Diffusion der Kenntnis ihres Absolutwertes bedurfte, wird in die hier entwickelten Formeln überall das Verhältnis von Beweglichkeiten eintreten; es schien daher, um Willkür auszuschliessen,

[1]) J. F. Eykmann: diese Zeitschr. **3**, 203. 1889. [2]) Ostwald: ib. **2**, 270. 1888; van't Hoff und Reicher: ib. **2**, 777. 1888. [3]) van't Hoff und Reicher: ib. **3**, 198. 1889. [4]) Arrhenius: ib. **1**, 631. 1887. [5]) Ostwald und Nernst: ib. **3**, 120. 1889. [6]) Fr. Kohlrausch: Wied. Ann. **6**, 160. 1879.

am zweckmässigsten, die von Herrn Kohlrausch in der letzten Abhandlung[1]) angegebenen Werte zu benutzen und auf das Anbringen der für alle nahe gleichen Korrektionen wegen des Dissociationsfaktors zu verzichten. Dieselben betragen für 18°, der gleichen Temperatur, bei der ich sämtliche unten mitgeteilte Messungen ausgeführt habe,

		K	NH_4	Na	Li	Ag	H	
für das Kation	$u =$	52	50	32	24	42	272	
		Cl	Br	J	NO_3	ClO_3	$C_2H_3O_2$	OH
für das Anion	$v =$	54	55	55	48	43	26	143.

Wenngleich den neuerdings von Herrn Ostwald[2]) gegebenen, für 25° gültigen Zahlen eine grössere Sicherheit beizumessen ist, so hätte andererseits die Umrechnung auf 18° Schwierigkeiten bereitet. Übrigens dürfte auch der Fehler in den soeben mitgeteilten Zahlen meistens weniger als eine Einheit der letzten Stelle betragen; so fanden denn auch neuerdings Loeb und ich[3]) für die bei Aufstellung obiger Zahlen noch unbekannte Überführungszahl von $AgClO_3$ 0·505, während sich aus obigen Werten $\frac{42}{42+42} = 0{\cdot}50$ berechnet.

2. Über ein allgemeines Prinzip für die in Elektrolyten wirksamen elektromotorischen Kräfte.

Für die Zusatzkräfte, die zu den vom osmotischen Druck herrührenden hinzutreten und elektrischer Natur sind, lässt sich folgendes Prinzip ableiten, welches den Überblick ungemein erleichtert und viel Rechnung erspart.

Die in zwei aus einer Lösung von Elektrolyten gebildeten, gleichgeformten Systemen wirksamen elektromotorischen Kräfte haben in korrespondierenden Punkten gleiche Grösse und Richtung, wenn die beiden Systeme sich nur darin unterscheiden, dass, wenn in dem einen der Partialdruck der positiven Jonen in irgend einem Punkte p_1', p_2'..., der negativen p_1'', p_2''..., dann die entsprechenden Grössen in dem anderen Systeme np_1', np_2'... und np_1'', np_2''... betragen.

Da im Innern der Lösungen keine freie Elektrizität (wenigstens nicht in einem Masse, dass sie mit der Gesamtmenge von an die Jonen gebun-

[1]) Fr. Kohlrausch: Wied. Ann. **26**, 214. 1885.
[2]) Ostwald, diese Zeitschr. **2**, 840. 1888.
[3]) Loeb und Nernst: ib. **2**, 956. 1888.

dener + und — Elektrizität nur entfernt vergleichbar wäre) bestehen kann, so muss die Bedingung

$$p_1' + p_2' + \cdots = p_1'' + p_2'' + \cdots$$

erfüllt sein.

Das zweite System kann aus dem ersten als durch n-fache Superposition entstanden gedacht werden; es möge daher obiger Satz als das Superpositionsprinzip bezeichnet werden.

Der Beweis ist etwa folgendermassen zu führen. Das Potential der vom osmotischen Druck herrührenden Kräfte beträgt $p_0 ln p$;[1]) das Potential der elektrostatischen Zusatzkräfte betrage in den beiden Systemen P_1 und P_2; die physikalische Bedeutung dieser Funktionen ist also die, dass die Differenz der Werte, welche jede derselben in irgend zwei Punkten des betreffenden Systems, zu dem sie gehört, annimmt, die zwischen diesen Punkten wirkende elektromotorische Kraft angiebt. Um letztere zu messen, könnten wir uns etwa zu den beiden Punkten sehr dünne Elektroden isoliert hingeführt und mit einem Elektrometer verbunden denken; doch müssten natürlich diese Elektroden so beschaffen sein, dass ihre Berührungsstellen mit den beiden Punkten nicht Sitz neuer elektromotorischer Kräfte werden. Es ist also der Nachweis zu führen, dass P_1 und P_2 in entsprechenden Punkten der beiden Systeme einander gleich oder nur um eine Konstante verschieden sind.

Wenn wir im Innern der beiden Systeme beliebige, aber korrespondierende, in sich geschlossene Flächen uns herausgeschnitten denken, so muss für jedes System (in jedem Augenblick) die Anzahl der positiven und negativen Jonen, welche die Fläche passieren, gleich gross sein, weil andernfalls im Innern freie Elektrizität sich aufhäufen würde. Nun passieren nach meinen früheren Entwickelungen[2]) ein Element ds dieser Fläche während der Zeit dt im ersten System:

$$dt\,ds\left(\frac{p_1'}{K_1'}\frac{\partial(p_0 ln p_1' + P_1)}{\partial v} + \frac{p_2'}{K_2'}\frac{\partial(p_0 ln p_2' + P_1)}{\partial v} + \ldots\right) + \text{Jonen}$$

und

$$dt\,ds\left(\frac{p_1''}{K_1''}\frac{\partial(p_0 ln p_1'' - P_1)}{\partial v} + \frac{p_2''}{K_2''}\frac{\partial(p_0 ln p_2'' - P_1)}{\partial v} + \ldots\right) - \text{Jonen};$$

darin bedeuten K_1', K_2'.., K_1'', K_2''.. bezw. die den Jonen mit dem Partialdruck p_1', p_2'.., p_1'', p_2''.. zukommenden Reibungskoeffizienten, und v

[1]) Nernst: l. c. 636. 1888.
[2]) l. c. 630. 1888.

die Normale auf ds. Im zweiten System erhalten wir die entsprechenden Grössen, indem wir an Stelle von p_1', p_2'.., p_1'', p_2''.. np_1', np_2'.., np_1'', np_2''.. und an Stelle von P_1 P_2 einsetzen; die Reibungskoeffizienten sind für nicht zu grosse Konzentrationen von letzterer unabhängig und daher für die beiden Systeme die gleichen. Führen wir die Differentiationen aus, summieren über die ganze Fläche und setzen die Anzahl der + und — Jonen einander gleich, so wird im ersten System:

$$(\alpha)\qquad \Sigma ds\Big(\frac{p_0}{K_1'}\frac{\partial p_1'}{\partial \nu}+\frac{p_0}{K_2'}\frac{\partial p_2'}{\partial \nu}+..+\Big(\frac{p_1'}{K_1'}+\frac{p_2'}{K_2'}+..\Big)\frac{\partial P_1}{\partial \nu}\Big)$$
$$=\Sigma ds\Big(\frac{p_0}{K_1''}\frac{\partial p_1''}{\partial \nu}+\frac{p_0}{K_2''}\frac{\partial p_2''}{\partial \nu}+..-\Big(\frac{p_1''}{K_1''}+\frac{p_2''}{K_2''}+..\Big)\frac{\partial P_1}{\partial \nu}\Big)$$

und im zweiten System, indem wir beachten, dass n völlig herausfällt:

$$(\beta)\qquad \Sigma ds\Big(\frac{p_0}{K_1'}\frac{\partial p_1'}{\partial \nu}+\frac{p_0}{K_2'}\frac{\partial p_2'}{\partial \nu}+..+\Big(\frac{p_1'}{K_1'}+\frac{p_2'}{K_2'}+..\Big)\frac{\partial P_2}{\partial \nu}\Big)$$
$$=\Sigma ds\Big(\frac{p_0}{K_1''}\frac{\partial p_1''}{\partial \nu}+\frac{p_0}{K_2''}\frac{\partial p_2''}{\partial \nu}+..-\Big(\frac{p_1''}{K_2''}+\frac{p_2''}{K_2''}+..\Big)\frac{\partial P_2}{\partial \nu}\Big).$$

Indem wir in Gleichung (α) und (β)

$$U'=\frac{p_1'}{K_1'}+\frac{p_2'}{K_2'}+....;\quad U''=\frac{p_1''}{K_1''}+\frac{p_2''}{K_2''}+....$$

einführen, erhalten wir für die beiden Systeme

$$(\gamma)\qquad \int ds\Big(p_0\frac{\partial U'}{\partial \nu}+U'\frac{\partial P_1}{\partial \nu}\Big)=\int ds\Big(p_0\frac{\partial U''}{\partial \nu}-U''\frac{\partial P_1}{\partial \nu}\Big)$$

$$(\delta)\qquad \int ds\Big(p_0\frac{\partial U'}{\partial \nu}+U'\frac{\partial P_2}{\partial \nu}\Big)=\int ds\Big(p_0\frac{\partial U''}{\partial \nu}-U''\frac{\partial P_2}{\partial \nu}\Big).$$

P_1 und P_2 müssen demnach im Innern der beiden Systeme denselben Bedingungsgleichungen genügen.

Es ist nun noch die Bedingung einzuführen, dass die beiden Systeme gleichgeformt sind; eine Oberfläche ist bekanntlich dadurch charakterisiert, dass die Strömungskomponenten des bewegten Agens, in unserm Falle der Jonen, senkrecht zu ihr in ihrer nächsten Nähe verschwinden. Es können eben durch ein Element der Oberfläche ds weder + noch — Jonen austreten. Dies liefert dann sofort die Bedingung, dass in Gleichung (γ) und (δ) die mit ds multiplizierten Faktoren einzeln verschwinden. Es wird somit im ersten System an der Oberfläche:

$$(\varepsilon)\qquad p_0\frac{\partial U'}{\partial \nu}+U'\frac{\partial P_1}{\partial \nu}=0;\quad p_0\frac{\partial U''}{\partial \nu}-U''\frac{\partial P_1}{\partial \nu}=0.$$

Für das zweite System gelten dieselben Bedingungen, indem nur P_2 an Stelle von P_1 tritt. ∂v ist überall nach Innen zu nehmen. n, das Verhältnis der Konzentrationen in den beiden Systemen, fällt auch hier heraus.

Um den Beweis zu vervollständigen, müsste der Nachweis erbracht werden, dass die Gleichungen (γ) und (ε) die Funktion P_1 eindeutig (oder bis auf eine additive Konstante) bestimmen; damit wäre denn auch die Identität von P_1 und P_2 festgestellt. Ich hoffe, hierfür den Nachweis alsbald liefern zu können, womit dann gleichzeitig auch die Aufgabe, die in beliebigen Flüssigkeitsketten wirksamen elektromotorischen Kräfte aus den Gasgesetzen und den Jonenbeweglichkeiten zu berechnen, auf die Integration der Gleichungen (γ) und (ε) zurückgeführt und so im Prinzip gelöst wäre. Hier jedoch wollen wir uns damit begnügen, durch den Umstand, dass n in den besagten Bedingungsgleichungen nicht vorkommt, die Unabhängigkeit der Funktion P_2 von n, welche unser Satz verlangte, wahrscheinlich gemacht zu haben. Wir können dies um so eher thun, als wir im Folgenden wiederholt Gelegenheit finden werden, uns an speziellen Fällen experimentell von der Richtigkeit obigen Satzes zu überzeugen.

3. Potentialdifferenz zwischen verschieden konzentrierten Lösungen desselben Elektrolyten.

Bekanntlich ist, um die Elektrizitätsmenge $+\varepsilon'$ von dem Potential P_1 auf dasjenige P_2 und gleichzeitig $-\varepsilon''$ von P_2 auf P_1 zu bringen, die Arbeit

$$(P_2 - P_1)(\varepsilon' + \varepsilon'')$$

erforderlich. Da nun in Elektrolyten die Elektrizität nur mit ponderabler Masse, den Jonen, gleichzeitig wandert, so werden wir die zwischen zwei in Berührung befindlichen aber verschieden konzentrierten Lösungen desselben Elektrolyten herrschende Potentialdifferenz finden, indem wir die Arbeit berechnen, deren es zum Transport der mit der Elektrizitätsmenge

$$\varepsilon' + \varepsilon'' = 1$$

verbundenen Masse von der einen in die andere Lösung bedarf.

Nun findet nach den von Herrn Hittorf und später besonders von Herrn Kohlrausch entwickelten Anschauungen in einem Elektrolyten, in welchem das Kation die Beweglichkeit u, das Anion diejenige v besitzt, die Leitung eines Stromes von der Itensität ι stets in der Weise statt,

dass in der Zeiteinheit die Elektrizitätsmenge $\iota \frac{u}{u+v}$ als + Elektrizität in der Richtung des Stromes, diejenige $\iota \frac{v}{u+v}$ als — Elektrizität in der entgegengesetzten wandert. Wir haben also

$$\varepsilon' = \frac{u}{u+v}; \quad \varepsilon'' = \frac{v}{u+v}$$

zu setzen und die Arbeiten zu berechnen, welche zum Transport der mit ε' verbundenen + Jonen von der verdünnten zur konzentrierten, der mit ε'' verbundenen — Jonen von der konzentrierten zur verdünnten Lösung erforderlich ist.

Es betrage p_1 der Druck des Anions und natürlich auch des Kations in der einen, p_2 in der andern Lösung. Dann gelangt beim Transport der Elektrizitätsmenge $+\varepsilon'$ von der einen in die andere Lösung die damit verbundene ponderable Masse aus dem Druck p_1 unter den Druck p_2, und gleichzeitig die mit $-\varepsilon''$ verbundene ponderable Masse aus dem Druck p_2 unter den Druck p_1; die hierzu nötigen Arbeiten betragen nun bez.

$$\frac{u}{u+v}\int_{p_1}^{p_2} V\,dp \text{ und } \frac{v}{u+v}\int_{p_2}^{p_1} V\,dp,$$

wo V das Volumen bedeutet, das die Menge von Kation (bez. Anion), an welche die Elektrizitätsmenge + 1 (bez. — 1) gebunden ist, unter dem Druck p einnimmt. Führen wir zur Ausführung der Integration das Mariotte-Boylesche Gesetz in der Form ein:

$$pV = p_0,$$

wo dann p_0 den Druck in einer Lösung bezeichnet, welche in der Volumeinheit die an das Kation (bez. Anion) gebundene Elektrizitätsmenge + 1 (bez. — 1) enthält, so liefert die Summe beider Arbeiten

$$(1) \qquad P_1 - P_2 = \frac{u-v}{u+v} p_0 \ln \frac{p_1}{p_2}$$

die zwischen den Lösungen herrschende Potentialdifferenz. Für $u > v$ und $p_1 > p_2$ ist $P_1 - P_2 > 0$; ein durch diese elektromotorische Kraft getriebener galvanischer Strom fliesst dann von der konzentrierten zur verdünnten Lösung.

Um $P_1 - P_2$ im elektromagnetischen Masssystem zu erhalten, haben wir p_0 in diesen Einheiten auszudrücken. Mit der Elektrizitätsmenge

$+1$ (*cgs*) wandert die Masse $1{\cdot}037 \times 10^{-4}\, g H_1$, die vom Strom 1 in der Sekunde ausgeschieden wird. Der Druck in einem Raume, welcher im ccm eine g-Molekel eines idealen Gases enthält, würde (wenn das Mariotte-Boylesche Gesetz soweit gültig wäre) 23080×981000 absolute Einheiten bei 0° betragen; es wird somit

$$p_0 = 23080 \times 981000 \times 1{\cdot}037 \times 10^{-4}\,(cgs).$$

Führen wir dies in Gleichung (1) ein und dividieren durch 10^8, um die absoluten Einheiten auf das konventionelle Mass der elektromotorischen Kraft zu reduzieren, so wird für 0°

$$(2) \qquad E_1 - E_2 = 0{\cdot}02347 \frac{u-v}{u+v} ln \frac{p_1}{p_2} \text{Volt},$$

oder aber, indem wir berücksichtigen, dass p_0 der absoluten Temperatur T proportional ist,

$$(3) \qquad E_1 - E_2 = 0{\cdot}860\, T \frac{u-v}{u+v} ln \frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4} \text{ Volt}.$$

Obige Gleichungen habe ich bereits durch wesentlich andere Betrachtungen erhalten [1]). Es haben daher dieselben schon durch die gute Übereinstimmung, mit der sich früher die Diffusionskonstanten im absoluten Mass berechnen liessen, eine experimentelle Bestätigung erhalten, indem ich derartige elektromotorische Kräfte als bei der Diffusion wirksam in die Rechnung einführte.

Die Konstante $0{\cdot}860 \times 10^{-4}$, auf welche wir des öfteren zurückkommen werden, möge als die „elektrolytische Gaskonstante" bezeichnet werden. In Betreff ihrer physikalischen Bedeutung sei daran erinnert, dass $0{\cdot}860\, T \times 10^{-4}$ den Druck in einem Raume nach absoluten Einheiten (*cgs*) angiebt, welcher die Temperatur T besitzt und im ccm die durch die Elektrizitätsmenge 1 ausgeschiedene H_1-Menge (oder eine ihr äquivalente eines anderen Elementes oder Radikals) enthält. $0{\cdot}860 \times 10^{-4}$ giebt demnach die Zunahme des Druckes in diesem Raume an, wenn dessen Temperatur um 1 Celsiusgrad steigt.

Indem man in Gleichung (2) p_2 klein gegen p_1 macht, kann man $E_2 - E_1$ beliebig steigern; gegen reines Wasser [2]) müssen demnach sämtliche Elek-

---

[1]) l. c. 635. 1888.

[2]) Dies gilt streng nur, wenn man eine etwaige, sicherlich äusserst geringfügige Dissociation des reinen Lösungsmittels ausschliesst.

trolyte, bei denen $\frac{u-v}{u+v}$ nicht verschwindet, d. h. bei denen die beiden Jonen nicht genau gleich schnell wandern, eine unendlich grosse Potentialdifferenz aufweisen. Dies anfänglich überraschende Resultat leuchtet ohne Weiteres ein, wenn man sich erinnert, dass die ohne Berücksichtigung der nach allen bisherigen Vorstellungen diskreten Raumerfüllung geführte mathematische Analyse ja auch für die Kräfte, mit denen die Molekeln eines Gases in ein Vakuum getrieben werden, unendlich grosse Werte ergiebt. Die thatsächlich beobachtbaren elektromotorischen Kräfte sind übrigens nicht so sehr bedeutend; um jene nicht durch die Verunreinigungen selbst des reinsten Wassers zu sehr getrübt zu erhalten, wird man nicht viel unter $^1/_{1000}$ normalen Gehalt mit der verdünnteren Lösung heruntergehen können. Wählen wir als konzentriertere Lösung etwa eine Normallösung und als Elektrolyten eine Säure, bei der die Beweglichkeit des Kations gross gegen die des Anions ist, und somit $\frac{u-v}{u+v}$ dem Maximalwerte 1 sich nähert, so würde nach Gleichung (2) zwischen den beiden Lösungen sich eine Potentialdifferenz von höchstens 0·15 Volt ausbilden, und zwar würde die verdünntere Lösung sich positiv laden. Eine elektrostatische Ladung von dieser Grösse liesse sich nun allerdings nach einer passend modifizierten Kondensatormethode, wie sie zuerst von R. Kohlrausch angewendet worden ist, sehr wohl nachweisen; doch würden derartige, wohl ziemlich schwierig auszuführende Versuche kaum entscheidend sein, weil leicht infolge Mitwirkung der Luft oder der eigentümlichen Beschaffenheit der Oberflächenschichten zu den berechneten noch anderweitige Ladungen hinzutreten können. Es ist eben im allgemeinen nicht gestattet, aus den elektrostatischen Ladungen auf der Oberfläche leitender Körper auf die im Innern wirksamen elektromotorischen Kräfte zu schliessen.

Glücklicherweise kann man auf anderen Wegen zu einer sicheren Prüfung der Gleichung (3) gelangen.

4. Flüssigkeitsketten.

Die durch Gleichung (3) gegebenen elektromotorischen Kräfte gelangen offenbar in den Flüssigkeitsketten zur Geltung, mit denen sich besonders J. Worm Müller[1]) eingehend beschäftigt hat, und bei denen Kräfte, welche an der Grenzfläche der Elektroden ihren Sitz haben, gänzlich eliminiert sind. Ich zweifle nicht, dass sich für Anwendung verdünnter Lösungen die vollständige Theorie dieser Ketten mit Hilfe der hier be-

[1]) Worm Müller: Pogg. Ann. **140**, 114. 1870.

nutzten Prinzipien wird geben lassen; doch soll hier nur eine besonders einfache Kombination beschrieben, ihre Theorie erläutert und durch eine Anzahl Messungen geprüft werden.

Es giebt nämlich Flüssigkeitsketten, bei denen die nach Gleichung (3) wirkenden Kräfte die einzigen Strom erzeugenden sind, nämlich die nach dem Schema

(I) $$p_1, u_1, v_1 \mid p_2, u_1, v_1 \mid p_2, u_2, v_2 \mid p_1, u_2, v_2 \mid p_1, u_1, v_1$$

kombinierten; durch p, u, v soll die ideale Lösung eines Elektrolyts charakterisiert werden, in welcher p der gemeinsame Partialdruck der Jonen, u und v die Beweglichkeiten des Kations und Anions bedeuten. Eine derartige Kette hat z. B. die Zusammensetzung

$$0{\cdot}1\,KCl \mid 0{\cdot}01\,KCl \mid 0{\cdot}01\,HCl \mid 0{\cdot}1\,HCl \mid 0{\cdot}1\,KCl,$$

wo die Zahlenwerte angeben, wie viel g-Äquivalente des daneben stehenden Elektrolyts im Liter enthalten sind. An die beiden gleichen Endlösungen schliessen sich irgend welche geeignete, gleichartige Elektroden an, durch welche keine neue elektromotorische Kraft in das System hineingebracht wird.

In obiger Kombination haben wir natürlich ebensoviel elektromotorische Kräfte als wirksam anzusetzen, wie Berührungsstellen verschiedener Lösungen vorhanden sind, nämlich vier. Nach dem Superpositionsprinzip sind nun aber die zwischen den Berührungsstellen wirkenden Kräfte

$$p_1, u_1, v_1 \mid p_1, u_2, v_2 \text{ und } p_2, u_1, v_1 \mid p_2, u_2, v_2$$

einander gleich, weil das zweite System aus dem ersten durch $\frac{p_2}{p_1}$ fache Superposition entstanden ist; da sie ausserdem einander entgegenwirken, so liefern sie keinen Beitrag zur Gesamtkraft der Kette. Es bleiben somit als wirksam nur die im Innern der beiden verschieden konzentrierten Lösungen längs des Konzentrationsgefälles auftretenden elektromotorischen Kräfte übrig, welche wir oben (Gleichung 1—3) berechnet haben. Der Strom einer nach dem Schema (I) kombinierten Kette wird somit durch eine elektromotorische Kraft von folgender Grösse geliefert:

(4) $$E_I = 0{\cdot}860\,T\left(\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}\right) ln\,\frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4}\,\text{Volt}.$$

Wenn $\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} > \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}$ und $p_1 > p_2$, so wird $E_I > 0$ d. h. der Strom durchfliesst die Kombination (I) von links nach rechts.

Derartige Ketten sind von Worm Müller nicht untersucht worden; ich habe daher eine Anzahl Messungen mit dem durch Fig. 1 in $\frac{1}{2}$ natürlicher Grösse dargestellten Apparate ausgeführt, welcher ohne weitere Erklärung verständlich ist. Als Endelektroden von vorzüglicher Konstanz und Gleichheit verwendete ich bei den Ketten, deren Endglieder durch Chlorverbindungen gebildet wurden, mit Calomel überschüttetes Quecksilber; um aber auch die kleinen Schwankungen jener völlig zu eliminieren, bestimmte ich ausser der Gesamtkraft der Kette noch die, welche zwischen den beiden Endelektroden wirkte, wenn die darüber befindlichen Lösungen direkt durch einen kapillaren Heber, wie sie in der Figur 1 gezeichnet sind, in Verbindung gesetzt und die übrigen Lösungen ausgeschaltet wurden. Zu diesem Zweck waren die Röhrchen auf durchbohrten Korken so montiert, dass die beiden Endglieder nahe genug standen, um die Heberverbindung bequem bewerkstelligen zu können. Bei der Untersuchung der Silbersalze dienten als Endelektroden 0·1-normale K_2SO_4-Lösung und mit Hg_2SO_4 überschüttetes Quecksilber.

Fig. 1

Die Messungen geschahen mittelst eines Lippmannschen Elektrometers nach der Kompensationsmethode; dasselbe liess noch $\frac{1}{10000}$ Volt mit völliger Sicherheit erkennen. Als Etalon für die elektromotorische Kraft diente ein Clark-Element, welches zur grösseren Sicherheit noch mittelst eines Silbervoltameters geaicht worden war,[1]) so dass von dieser Seite aus kein irgendwie in Betracht kommender Fehler zu besorgen war. Um beliebige Bruchteile des Elements behufs Kompensation der zu messenden elektromotorischen Kraft bequem zu erhalten, wurde ein zweites Clark-Element mit nicht völlig konzentrierter $ZnSO_4$-Lösung beschickt und in einen gut kalibrierten Widerstandskasten von 10000 Ohm geschlossen. Durch Einschaltung passender anderweitiger Widerstände liess es sich dann leicht erreichen, dass die Klemmspannung an den Enden des Widerstandskastens genau der des Normalelementes gleich war, weil jenes Element eine etwas grössere elektromotorische Kraft besitzt als dieses.

Aus Gleichung (4) ergiebt sich, dass für die elektromotorische Kraft der Ketten nach Schema (I) nicht die absoluten, sondern nur das Verhältnis der beiden Konzentrationen massgebend ist, in welchen die beiden

[1]) Loeb und Nernst: l. c. 953. 1888.

Elektrolyte in der Kette vorkommen. Um dieses und gleichzeitig die Form der Funktion, in welcher obiges Verhältnis in die Gleichung (4) eingeht, zu prüfen, wurden aus chlorsaurem und benzolsulfonsaurem Silber folgende Ketten zusammengesetzt:

Tab. I.

Kombination					Elektromot. Kr.
$AgClO_3$	$AgClO_3$	$AgO_3SC_6H_5$	$AgO_3SC_6H_5$	$AgClO_3$	Volt.
0·025	0·0025	0·0025	0·025	0·025	0·0146
0·01	0·002	0·002	0·01	0·01	0·0101

Nach Gleichung (4) müssen sich die elektromotorischen Kräfte der beiden Kombinationen wie $ln\,\frac{0{\cdot}025}{0{\cdot}0025} : ln\,\frac{0{\cdot}01}{0{\cdot}002} = ln\,10 : ln\,5$ verhalten. Dieser Quotient beträgt 1·43, während $\frac{0{\cdot}0146}{0{\cdot}0101} = 1{\cdot}45$ beträgt.

Auch die Stromesrichtung stimmte mit der Theorie; da bei $AgClO_3$ $\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1}$ nahe gleich Null, bei $AgO_3SC_6H_5$ gleich $+0{\cdot}308$ ist, so muss der Strom obige Kombination von rechts nach links durchfliessen, wie es auch in Wirklichkeit der Fall war.

In Tab. II sind in der ersten Kolumne die beiden Elektrolyte verzeichnet, welche die nach dem Schema I kombinierte Kette bildeten; der erstere von beiden nahm die Stelle von u_1, v_1, der zweite die von u_2, v_2 ein; p_1 entsprach überall einer $\frac{1}{10}$-, p_2 einer $\frac{1}{100}$-Normallösung. In der zweiten Kolumne befindet sich die bei 18° beobachtete elektromotorische Kraft in Volts, und zwar mit dem positiven Zeichen, wenn der Strom die betreffende Kombination von links nach rechts, mit dem negativen, wenn umgekehrt, durchströmte. In der dritten Kolumne ist der nach Kohlrauschs Zahlen berechnete Wert von $\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}$ angeführt; für die Beweglichkeit des Anions der Pseudokumolsulfonsäure wurde gemäss der von Loeb und mir bestimmten Überführungszahl des Silbersalzes dieser Säure, 0·287 bei 18°, $\frac{0{\cdot}287}{0{\cdot}713}\,42 = 16{\cdot}9$ angenommen.

Ein Blick auf folgende Zahlen (Tab. II) lehrt, dass der Strom überall in der theoretisch vorauszusagenden Richtung verlief, weil überall, wo $\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2} > 0$, der Strom die Kombination von links nach rechts, in den andern Fällen entgegengesetzt durchfloss; letzteres ist z. B. bei den

Tab. II.

I	II	III	IV
Elektrolyte	E. K. beob. in Volts	$\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}$	$\frac{E\,K}{\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}}$
KCl, $NaCl$	+ 0·0111	+ 0·237	0·0469
„ $LiCl$	+ 0·0183	+ 0·366	0·0500
„ NH_4Cl	+ 0·0004	+ 0·019	0·0211
NH_4Cl, $NaCl$	+ 0·0098	+ 0·218	0·0450
KCl, HCl	− 0·0357	− 0·688	0·0519
„ HNO_3	− 0·0378	− 0·719	0·0526
„ $HO_3SC_9H_{11}$	− 0·0469	− 0·902	0·0520

mit einer Säure als zweiten Elektrolyten zusammengesetzten Ketten der Fall; hier ist wegen der exzeptionell grossen Beweglichkeit des Wasserstoffs die Richtung des Konzentrationsgefälles der Säure für die Stromesrichtung massgebend, und da jenes von rechts nach links gerichtet ist, so sucht auch der positiv geladene Wasserstoff nach dieser Richtung dem trägeren Anion voranzueilen und veranlasst bei geschlossener Kette eine Elektrizitätsbewegung im bezeichneten Sinne.

Nach Gleichung (4) muss die elektromotorische Kraft der Ketten $\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}$ proportional gehen; zur Prüfung dieser Folgerung der Theorie ist in der letzten Kolumne obiger Tabelle der Quotient beider Grössen verzeichnet. Da fällt nun zunächst die Abweichung von der Konstanz dieses Verhältnisses bei dem Werte für die Kombination KCl, NH_4Cl auf; hier aber sind bei beiden Elektrolyten die Beweglichkeiten von Anion und Kation wenig verschieden, und da ihre Unterschiede in die Funktion eingehen, so braucht man nur eine Unsicherheit von 1% in den Beweglichkeiten zuzugeben (während in Wirklichkeit sie sicherlich erheblich grösser ist), um in der so bedeutenden Abweichung durchaus nichts gegen die Theorie sprechendes zu erblicken. Aus demselben Grunde kann auch auf die zweite grössere Abweichung von dem Mittelwert bei der Kombination $NH_4Cl, NaCl$ kein Gewicht gelegt werden. Bei den übrigen Kombinationen hingegen, bei denen die in Rede stehende Funktion der Beweglichkeiten sich ungleich sicherer berechnen lässt, weil dort Elektrolyte von mehr verschiedener Beweglichkeit des Anions und Kations angewendet wurden, bemerken wir eine immerhin beachtungswerte, bei den drei Säuren sogar befriedigende Konstanz des Quotienten.

Schliesslich erlaubt uns Gleichung (4) den absoluten Wert der elek-

tromotorischen Kraft zu berechnen; wenn wir die beobachtete elektromotorische Kraft durch

$$T\left(\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}\right) ln \frac{p_1}{p_2},$$

somit die Werte der Kolumne IV durch

$$(273 + 18)\, ln\, 10 = 670$$

dividieren, so müssen wir zur elektrolytischen Gaskonstante gelangen. Bei den Säuren beträgt nun im Mittel $\frac{0{\cdot}0522}{670} = 0{\cdot}78 \times 10^{-4}$, bei den andern Elektrolyten (mit Ausschluss der vorher als gänzlich unsicher bezeichneten) $\frac{0{\cdot}0485}{670} = 0{\cdot}72 \times 10^{-4}$, während wir die elektrolytische Gaskonstante oben zu $0{\cdot}860 \times 10^{-4}$ berechnet haben. Nun erklärt sich allerdings ein Teil dieser Abweichung ungezwungen daraus, dass der Quotient des osmotischen Drucks der Jonen einer $\frac{1}{10}$- und $\frac{1}{100}$-Normallösung nicht 10 beträgt, wie oben angenommen, sondern unter diesem Werte bleibt, weil mit zunehmender Konzentration die Zahl der inaktiven Molekeln, welche als elektromotorisch unwirksam anzusehen sind, auf Kosten der dissociierten wächst. Der osmotische Druck der freien Jonen ist nun bekanntlich dem Leitungsvermögen proportional, weil beide Grössen, wenigstens in verdünnten Lösungen, der Anzahl der freien Jonen proportional gehen. Führen wir daher, was der Wahrheit sicherlich näher kommt, das Verhältnis der Leitungsvermögen anstatt der Konzentrationen ein, so wird beim Chlorkalium z. B. nach den Zahlen von Herrn Kohlrausch[1])

$$ln \frac{p_1}{p_2} = ln \frac{10{\cdot}47}{1{\cdot}147} = 2{\cdot}303 \times 0{\cdot}960 \text{ anstatt } 2{\cdot}303.$$

Auch bei den übrigen Elektrolyten ist die Korrektion von etwa derselben Grösse, und sind demnach die oben für die elektrolytische Gaskonstante gefundenen Werte um etwa 4% zu erhöhen, wodurch sie auf $0{\cdot}81$ bez. $0{\cdot}75 \times 10^{-4}$ ansteigen. Worin die noch zurückbleibende Diskrepanz von 6 bez. 13% ihre Ursache findet, ob etwa in der Unsicherheit der Elemente der Rechnung, speziell der Jonenbeweglichkeiten (was jedoch nicht wahrscheinlich), oder ob die Anwendung des Superpositionsprinzips bei nicht vollkommen „idealen Elektrolyten" derartige Abweichungen zur Folge hat, muss hier unerörtert bleiben. Wenn man sich erinnert, dass wir hier zum ersten Male auf Grund eingehender Vorstellungen über die Wirkungsweise einer galvanischen Kette deren elektro-

[1]) Fr. Kohlrausch: l. c. 195. 1885.

motorische Kraft aus anderweitigen physikalischen Grössen mit ziemlicher Annäherung berechnet und so sehr verschiedene Kapitel der Physik, wie elektromotorische Kraft der Flüssigkeitsketten, Überführungszahlen und Gasgesetze in Beziehung gesetzt haben, Grössen, zwischen denen man einen Zusammenhang bisher nie vermutet hatte, so wird man obigen Grad der Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch immerhin beachtenswert finden und erwarten können, dass auch die zurückbleibenden kleinen Abweichungen bei weiterer Durchforschung ihre Erklärung finden werden.

Es seien noch die an einigen Silbersalzen erhaltenen Resultate angeführt, welche mit den obigen übereinstimmen. Da hier die Überführungszahlen direkt bestimmt worden sind, so empfahl es sich, statt der Beweglichkeiten dieselben einzuführen. Wenn n die Überführungszahl des Anions bedeutet, so ist

$$\frac{u-v}{u+v} = 1 - 2n;$$

Somit wird, wenn man dies in Gleichung (4) einsetzt:

$$(5) \qquad E_l = 0{\cdot}860\, T\, 2\,(n_2 - n_1)\, ln\, \frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4} \text{Volt.}$$

n_1 und n_2 bedeuten die Überführungszahlen der beiden Elektrolyte.

Der Berechnung wurden als für 18° gültig folgende Zahlen zu Grunde gelegt:[1])

Tab. III.

			n
Chlorsaures	Silber	$AgClO_3$	0·505
Salpetersaures	„	$AgNO_3$	0·527
Überchlorsaures	„	$AgClO_4$	0·516
Pseudokumolsulfonsaures	„	$AgO_3SC_9H_{11}$	0·287
Benzolsulfonsaures	„	$AgO_3SC_6H_5$	0·346

In Tab. IV sind in der gleichen Anordnung wie in Tab. II die Resultate der Messungen verzeichnet; doch sind hier die Elektrolyte in den beiden Konzentrationen 0·025 und 0·0025 angewendet.

Tab. IV.

I	II	III	IV
Elektrolyte	E. K. beob. in Volts	$2(n_2 - n_1)$	$\frac{EK}{2(n_2 - n_1)}$
$AgClO_3$ $AgNO_3$	+ 0·0026	+ 0·044	0·0591
„ $AgClO_4$	+ 0·0016	+ 0·022	0·0727
„ $AgO_3SC_9H_{11}$	− 0·0214	− 0·436	0·0491
„ $AgO_3SC_6H_5$	− 0·0146	− 0·318	0·0460

[1]) Loeb und Nernst: l. c. 958. 1888.

Wegen der Kleinheit der Differenz $n_2 - n_1$ ist auf die Abweichung der beiden ersten Zahlen der vierten Kolumne kein Gewicht zu legen. Die beiden letzten Werte schliessen sich denen der Tab. II gut an und ist über ihre Übereinstimmung mit der Theorie etwa dasselbe, wie oben, zu sagen. Auch hier war, wie man aus der Übereinstimmung der Vorzeichen in Kolumne II und III ersieht, die Stromesrichtung stets die von Gleichung (4) bez. (5) geforderte; der Parallelismus zwischen der theoretisch eingeführten Funktion der Beweglichkeiten und der elektromotorischen Kraft der Ketten ist unverkennbar, und auch aus diesen Beobachtungen lässt sich die elektrolytische Gaskonstante mit ziemlicher Annäherung berechnen.

Es liegt nun nahe, auf den Mechanismus der Stromerzeugung in den bezeichneten Flüssigkeitsketten näher einzugehen, was auf Grund der hier entwickelten Anschauungen bis in alle Einzelheiten geschehen kann, und so an einem speziellen Falle auf jene Fragen, die man bisher so oft vergeblich gestellt hat, wie die, warum die Elektrizität in der offenen Kette im Gleichgewichtszustande sich befindet, in der geschlossenen aber nicht; welche Kräfte durch Schluss der Kette ausgelöst werden; ein wie grosser Teil der verfügbaren Energie sich in elektrische umsetzt u. s. w., eine anschauliche Antwort zu erteilen. Hier jedoch, wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit bei ähnlichen Gelegenheiten, soll nur versucht werden, durch Vergleiche die Wirksamkeit der Ketten zu illustrieren.

Eine Flüssigkeitskette repräsentiert einen Energievorrat wie etwa ein in einem Reservoir komprimiertes Gas, bei dessen Expansion mittels einer Kolben- und Cylindervorrichtung so lange Arbeit gewonnen werden kann, bis der Druck des Gases dem der Atmosphäre gleich geworden ist. Bekanntlich erhält man in einem solchen Falle, ganz unabhängig von der Natur des Gases, wenn der Kolben ohne Reibung gleitet, die Arbeit vollständig wieder zurück, welche man in das System hineingesteckt hat. In einer Flüssigkeitskette hingegen, in welcher die aufgespeicherte Energie als elektrische, also ebenfalls in frei verwandelbarer Form, zum Vorschein kommt, ist mit der Stromleitung, also dem Mechanismus, welcher der Kolbenvorrichtung entspricht, ein nicht umkehrbarer und von ihr untrennbarer Vorgang verbunden, nämlich die Diffusion, und andererseits ist die nutzbare Arbeit von den Beweglichkeiten der Jonen abhängig. Um daher die Analogie zwischen den beiden Maschinen vollständiger zu machen, müssen wir uns etwa das Gasreservoir mit einer nicht ganz dicht schliessenden Kolbenvorrichtung versehen denken; dann erhält man auch hier die aufgespeicherte Energie nicht völlig wieder zurück, sondern einen mit der Natur des komprimierten Gases variierenden Bruchteil, indem die ver-

schiedenen Gase ungleich schnell durch die undichten Stellen entweichen und für die Arbeitsleistung verloren gehen.

5. Über die an der Grenzfläche umkehrbarer Elektroden auftretenden elektromotorischen Kräfte.

Eine umkehrbare Elektrode lässt sich einfach dadurch definieren, dass, wenn man eine Elektrizitätsmenge aus der Elektrode in den umgebenden Elektrolyten hineintreten und dann die gleiche Elektrizitätsmenge auf dem umgekehrten Wege das System passieren lässt, zu diesem Vorgang keine Arbeit erforderlich ist. Dieser Bedingung genügt z. B. eine in die Lösung eines Silbersalzes eingetauchte Silberelektrode, weil nach Beendigung des bezeichneten Vorganges das System in den Anfangszustand zurückgekehrt und auch keine äussere Arbeit geleistet ist; nicht aber z. B. eine in verdünnte Säurelösung eingesenkte Platinelektrode, weil hier nach Beendigung des Vorganges eine Quantität Knallgas gebildet worden ist; wenn wir hier das System in den ursprünglichen Zustand zurückbringen wollen, muss etwa das Knallgas in Wasser umgesetzt und dieses der Säure wieder beigemischt werden, ein Vorgang, bei dessen Vollziehung Arbeit gewonnen werden kann.

Während es zur Zeit schwierig sein dürfte, über die Art und Weise, wie der Übertritt der Elektrizität aus der nicht umkehrbaren Elektrode in die Lösung sich bewerkstelligt, irgend etwas Sicheres zu sagen, wissen wir bei den umgekehrten Elektroden das eine mit grosser Sicherheit, dass bei diesem Übertritt die Elektrizität gleichzeitig mit ponderabler Masse und nur mit dieser wandert. Wenn wir einen Strom aus einer Silberelektrode in die Silberlösung eintreten lassen, so geht eine der transportierten Elektrizitätsmenge äquivalente Silbermenge in Lösung, und da in der Lösung die Leitung des Stromes nur mit Verschiebung ponderabler Masse sich vollzieht, so müssen wir annehmen, dass der Eintritt der positiven Elektrizität in die Lösung durch die positiv geladene entsprechende Silbermenge erfolgt.

Wenn es also gelingt, die Arbeit zu berechnen, welche beim Transport einer Silbermenge aus der Elektrode in die Lösung erforderlich ist, so erhalten wir unmittelbar die zwischen Elektrode und Lösung herrschende Potentialdifferenz; diese ist ja gleich der Arbeit, welche zum Transport von der mit der Elektrizitätsmenge $+1$ verbundenen Silbermenge ($= 0{\cdot}01118$ g) erforderlich ist, weil eben bekanntlich, um die Elektrizitätsmenge $+\varepsilon$ vom Potential P_1 auf dasjenige P_2 zu bringen, es der Arbeit $(P_2 - P_1)\varepsilon$ bedarf.

Es sei nun E die Potentialdifferenz zwischen Metall und Elektrolyt, und p der osmotische Partialdruck der Jonen dieses Metalls im Elektrolyt; um dann die Elektrizitätsmenge $+1$ aus der Lösung in das Metall übertreten zu lassen, ist die Arbeit E erforderlich; ändern wir p in $p + dp$ und damit E in $E + dE$, so lässt sich die Zunahme der Arbeit dE leicht berechnen, denn sie besteht einfach darin, die mit der Elektrizitätsmenge $+1$ wandernde Menge des Kations von $p + dp$ auf p zu komprimieren. Es ist somit

$$dE = -Vdp,$$

wo V das Volum bezeichnet, welches die in Rede stehende Menge des Kations unter dem Druck p einnimmt. Führen wir wieder, wie oben S. 137, das Mariotte-Boylesche Gesetz in der Form

$$pV = p_0$$

ein, so wird

$$dE = -p_0 \frac{dp}{p} \text{ und somit integriert } E = A - p_0 \ln p.$$

Bringen wir die Integrationskonstante unter den Logarithmus, so können wir den für E erhaltenen Ausdruck auf die Form bringen:

$$E = p_0 \ln \frac{P}{p}, \tag{6}$$

wo P dann eine andere Konstante ist. Führen wir schliesslich für p_0 den oben ermittelten Wert ein, so wird

$$E = 0{\cdot}860\, T \ln \frac{P}{p} \times 10^{-4} \text{ Volt}. \tag{7}$$

Die soeben behandelte Gattung von Elektroden, gebildet durch ein einwertiges Metall in der Lösung eines aus ihm gebildeten Salzes, können wir passend „bezüglich des Kations umkehrbare Elektroden" nennen, weil eben der Uebertritt der Elektrizität durch das Kation bewerkstelligt wird. Es liegt nun nahe, nach „bezüglich des Anions umkehrbaren Elektroden" zu suchen, bei denen also durch den Strom elektronegative Jonen in Lösung gebracht werden, oder auf welchen bei umgekehrter Richtung des Stromes sich derartige Jonen niederschlagen. Thatsächlich sind nun diesen Bedingungen genügende Elektroden unschwer von mannigfacher Beschaffenheit aufzufinden. Überziehen wir z. B. Silber mit einer Schicht von Chlorsilber und tauchen die so präparierte Elektrode in die Lösung eines Chlorids, z. B. Chlorkalium, so sind die verlangten Bedingungen erfüllt. Der Übertritt von Elektrizität aus der Elektrode in den Elektrolyten kann nur in der Weise erfolgen, dass entweder Chlorionen in Lösung gehen

(welche durch das sich niederschlagende Kalium aus dem $AgCl$ in Freiheit gesetzt werden), oder sich, bei entgegengesetzter Richtung des Stromes, auf der Elektrode niederschlagen, indem sie mit dem Silber sich zu $AgCl$ verbinden. In beiden Fällen sind es also die elektronegativen Jonen, welche den Transport der Elektrizität aus der Elektrode in die Lösung vermitteln; das elektropositive Silber kann sich deshalb nicht, wenigstens nicht in einem in Betracht kommenden Grade, an dem Transport beteiligen, weil Silberionen in der Lösung eines Chlorids wegen der sehr vollkommenen Unlöslichkeit des Chlorsilbers nicht existenzfähig sind. Die beschriebene Elektrode verhält sich demnach genau so, wie wenn sie etwa aus einer metallisch leitenden Modifikation des Chlors gefertigt wäre, und genügt daher vollkommen den Bedingungen der Umkehrbarkeit. Allgemein wird jedes Metall, welches mit einem unlöslichen, aus ihm als basischen Bestandteil gebildeten Salze überzogen ist, in der Lösung eines zweiten Salzes, welches den elektronegativen Bestandteil mit dem ersten gemeinsam hat, eine „bezüglich des Anions umkehrbare Elektrode" repräsentieren.

Eine Elektrode dieser Kategorie ist auch Quecksilber, welches mit Kalomel überschüttet ist und sich in der Lösung von Zinkchlorid befindet, und wurde dieselbe bekanntlich wegen ihrer Unpolarisierbarkeit von Herrn v. Helmholtz bei seinen Untersuchungen mehrfach angewendet.

Auf Grund der oben angestellten Betrachtungen ergiebt sich in der gleichen Weise, wobei nur der von der Einführung des Anions an Stelle des Kations herrührende Zeichenwechsel zu beachten ist, die zwischen einer „bezüglich des Anions umkehrbaren Elektrode" und der umgebenden Lösung herrschende Potentialdifferenz zu

$$E' = p_0 \ln \frac{p}{P'} = 0{\cdot}860\, T \ln \frac{p}{P'} \times 10^{-4}\,\text{Volt}. \tag{8}$$

Darin bedeutet natürlich p den osmotischen Partialdruck des Anions und P' die Integrationskonstante.

Von den Formeln (7) und (8) werden wir mehrfache Anwendung machen, und ihre Richtigkeit durch mannigfache Prüfung an der Erfahrung in Evidenz setzen; bevor wir jedoch dazu übergehen, möge auf die Bedeutung der Integrationskonstanten P und P' eingegangen werden.

Wir erkennen zunächst, dass dieselben der betreffenden Elektrode eigentümlich sind und nicht von der Natur des umgebenden Elektrolyten abhängen; es ändert sich nämlich P nicht, wenn wir, um bei den oben angeführten Beispielen zu bleiben, an Stelle von Silbernitrat etwa Silber-

acetat etc. wählen, und ebenso ist P' davon unabhängig, welches Chlorid wir an die Stelle von Chlorkalium setzen.

Was die Dimension dieser Konstanten anlangt, so ist sie offenbar die gleiche wie die von p, d. h. die eines Druckes; man wird durch den auffallenden Umstand, dass jeder umkehrbaren Elektrode eine dieselbe charakterisierende Druckgrösse zukommt, veranlasst, sich über die physikalische Bedeutung dieser Grösse Rechenschaft zu geben. Dies soll im folgenden Kapitel versucht werden.

6. Über den Vorgang der Auflösung fester Körper.

Die Thatsache, dass bei der Verdampfung fester oder flüssiger Körper die Molekeln derselben in einen Raum getrieben werden, in welchem sie unter einem bestimmten Drucke sich befinden, nämlich dem Partialdruck des bei diesem Vorgange entstehenden Gases, gab Veranlassung, dem verdampfenden Körper ein Expansionsvermögen zuzuschreiben; den Druck, unter welchem die gasförmigen Verdampfungsprodukte sich befinden, nachdem Gleichgewichtszustand eingetreten ist, bezeichnete man als die Dampftension des betreffenden Körpers.

Wenn wir nun im Sinne der van't Hoffschen Theorie annehmen, dass auch die Molekeln eines in Lösung befindlichen Körpers unter einem bestimmten Druck stehen, so müssen wir einer in Berührung mit einem Lösungsmittel sich auflösenden Substanz ebenfalls ein Expansionsvermögen zuschreiben, weil auch hier ihre Molekeln in einen Raum hineingetrieben werden, in welchem sie unter einen gewissen Druck gelangen; offenbar wird jeder Körper so weit in Lösung gehen, bis der osmotische Partialdruck der bei diesem Vorgange entstehenden Molekeln der „Lösungstension" des Körpers gleich geworden ist.

Demgemäss haben wir in der Verdampfung und Auflösung gänzlich analoge Vorgänge zu erblicken, was übrigens schon mehrfach vermutet worden ist, jedoch ohne Kenntnis des osmotischen Drucks einer sicheren Begründung entbehrte.

So einfach und beinahe selbstverständlich diese Betrachtungen sind, so führen sie doch unmittelbar zu manchen weitgehenden und bemerkenswerten Schlussfolgerungen, die eine Prüfung der van't Hoffschen Theorie von ganz neuen Gesichtspunkten aus ermöglichen; hier sei jedoch nur auf das für unsern augenblicklichen Zweck Wichtige hingewiesen.

Wie wir offenbar für jedes Gas einen, sei es festen, sei es flüssigen Körper ausfindig machen können, dessen Dampf- oder Dissociationsspannung mit dem Druck jenes Gases in Konkurrenz tritt, welcher also, sei es

durch einfache Verdampfung, sei es durch Zersetzung letzteres entwickelt, so werden wir auch für jede in Lösung und zwar im freien Bewegungszustande befindliche Molekel, daher auch z. B. für jedes Jon, die Existenz von Substanzen annehmen müssen, bei deren Auflösung Molekeln dieser Gattung entstehen. Da liegt es nun sehr nahe und bietet sich vielleicht als einzige Möglichkeit dar, um den eben ausgesprochenen Satz aufrecht zu erhalten, nämlich den Metallen die Fähigkeit zuzuschreiben, als Jon in Lösung gehen zu können. Hiernach besässe jedes Metall in Wasser eine eigentümliche Lösungstension, deren Grösse mit P bezeichnet werden möge.

Beachten wir nun, was für Vorgänge entstehen, wenn wir ein Metall von der elektrolytischen Lösungstension P in eine Lösung eines aus diesem Metall gebildeten Salzes eintauchen, in welch letzterer die Jonen dieses Metalles unter dem Druck p stehen. Es sei zunächst $P > p$, so werden im ersten Augenblick der Berührung, getrieben von diesem Überdruck, eine Anzahl + geladener, metallischer Jonen in Lösung gehen. Indem so durch letztere eine gewisse + Elektrizitätsmenge aus dem Metall in die Lösung transportiert wird, erhält die Flüssigkeit eine positive Ladung, welche sich in Gestalt der in ihr enthaltenen positiven Jonen an ihrer Oberfläche anordnet; gleichzeitig wird natürlich im Metall eine entsprechende Menge — Elektrizität frei, welche gleichfalls an die Oberfläche geht. Man erkennt unmittelbar, dass an der Berührungsstelle von Metall und Elektrolyt sich die beiden Elektrizitäten in Form einer Doppelschicht anhäufen müssen, deren Existenz bekanntlich von Herrn v. Helmholtz[1]) schon vor einiger Zeit auf ganz anderem Wege wahrscheinlich gemacht worden ist.

Diese Doppelschicht liefert nun eine Kraftkomponente, welche senkrecht zur Berührungsfläche von Metall und Lösung gerichtet ist und die metallischen Jonen aus dem Elektrolyten zum Metall hinzutreiben sucht, der elektrolytischen Lösungstension somit entgegenwirkt. Der Gleichgewichtszustand wird offenbar so beschaffen sein, dass diese beiden Kraftäusserungen sich aufheben; als schliessliches Resultat erhalten wir das Auftreten einer elektromotorischen Kraft zwischen Metall und Elektrolyt, welche einen galvanischen Strom in der Richtung vom Metall zur Flüssigkeit veranlasst, wenn durch irgend welche Vorrichtungen das Zustandekommen ermöglicht wird.

Wenn $P < p$ findet natürlich der umgekehrte Vorgang statt; es treten aus dem Elektrolyten so lange metallische Jonen heraus und schlagen

[1]) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 7, 337. 1879.

sich auf dem Metall nieder, bis die elektrostatische Kraftkomponente der hierdurch entstandenen + Ladung des Metalles und — Ladung der Flüssigkeit dem osmotischen Überdruck das Gleichgewicht hält. Es tritt somit wiederum eine elektromotorische Kraft zwischen Metall und Elektrolyt auf, welche unter geeigneten Bedingungen hier aber einen galvanischen Strom in der entgegengesetzten Richtung veranlassen würde. In beiden Fällen sind entsprechend der ausserordentlich grossen elektrostatischen Kapazität der Jonen die Mengen Metall, welche in Lösung gehen bez. ausfallen, sehr klein.

Wenn schliesslich $P = p$ ist, befindet sich auch im ersten Augenblick der Berührung Metall und Elektrolyt im Gleichgewicht; es tritt somit zwischen beiden keine Potentialdifferenz auf. Wenn wir diese Betrachtungen mathematisch formulieren, gelangen wir sofort auf einem neuen Wege wiederum zu den Gleichungen (6) und (7).

Da P der Natur der Sache nach immer einen positiven Wert haben muss, so folgt, dass für $p = 0$, d. h. im reinen Wasser sich sämtliche Metalle unendlich stark negativ laden; dies Resultat steht in engster Beziehung mit dem kürzlich von Herrn v. Helmholtz erhaltenen,[1]) wonach sich für eine Konzentrationskette, deren einer Pol von reinem Wasser bespült wird, unendlich starke elektromotorische Kräfte ergeben, welche einen in der Kette vom letzteren Pol zum anderen verlaufenden galvanischen Strom zu veranlassen suchen. Der Umstand, dass wir so zu etwas physikalisch Unmöglichen, wie unendliche Potentialdifferenzen, gelangen, bedeutet natürlich, dass Metalle und reines Wasser neben einander nicht existieren können; dies stimmt sehr gut mit den obigen Entwickelungen, in denen wir allen Metallen die Fähigkeit zuschrieben, spurenweise als Jon in Lösung gehen zu können.

Die analoge Betrachtungsweise, welche wir soeben für die „Elektroden erster Gattung“ angestellt haben, ist natürlich auch für die „bezüglich des Anions umkehrbaren Elektroden“ durchzuführen; anstatt des metallischen tritt hier das elektronegative Jon ein, und haben wir demgemäss z. B. den mit Calomel überschütteten Quecksilberelektroden eine Dissociationsspannung bezüglich der Chlorionen, d. h. eine „elektronegative Lösungstension“ zuzuschreiben. Auf solche Weise ergeben sich wiederum die Gleichungen (8). Natürlich hat P', die elektronegative Lösungstension, auch hier als eine Druckgrösse stets einen positiven Wert; diese Elektroden sind passend als „Elektroden zweiter Gattung“ zu bezeichnen.

---

[1]) v. Helmholtz: Berl. Sitzungsber. 1882, S. 836.

Der hier eingeschlagene Weg, um sich die experimentell feststehende Thatsache der Ausbildung einer Potentialdifferenz zwischen Metallen und Elektrolyten zu veranschaulichen, unterscheidet sich vielleicht nicht so sehr von den früheren Theorieen über die Entstehung des Stromes in der galvanischen Kette, als es im ersten Augenblick den Anschein hat; er führt allerdings weiter als die bisher angewandten Betrachtungsweisen insofern, als sich für die fragliche Potentialdifferenz einfache formale Beziehungen ergeben. Ob man zur Erklärung derselben, wie Herr v. Helmholtz es thut, den Metallen eine spezifische Anziehung der Elektrizität zuschreibt, oder, wie es von Herrn G. Wiedemann[1]) geschehen ist, anziehende Kräfte zwischen den Metallen und den Jonen des Elektrolyten in Wirksamkeit treten lässt, oder, wie ich es hier gethan habe, annimmt, dass die Metalle ihre Jonen durch dem gewöhnlichen Dampfdruck analoge Kräfte in die Lösung hineinzutreiben suchen, ist vielleicht nicht so wesentlich, wenn man nur, wie bisher allgemein, zugiebt, dass bei Berührung von Metall und Elektrolyt ein Transport von Elektrizität stattfindet, damit zwischen beiden ein Gleichgewichtszustand sich herstellt, und beachtet, dass dieser Übertritt von Elektrizität mit einem Übertritt materieller Teilchen untrennbar verbunden ist. Welcher Art die denselben veranlassenden Kräfte sind, kann bis zu einem gewissen Grade vorläufig unentschieden gelassen werden; viel wichtiger ist es zunächst, die mit ihm verbundene Arbeitsleistung zu berechnen. Ich meine daher, dass man mit dem gleichen Rechte, wie man den osmotischen Druck als eine durch vielfache Erscheinungen nahezu ausser Zweifel gesetzte Thatsache in die Betrachtungen und Rechnungen einführt, ohne auf die Frage, ob er seinen Ursprung etwa in anziehenden Kräften zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper, oder in den wechselseitigen Stössen zwischen den Molekülen des gelösten Körpers findet, näher einzugehen, so auch hier mit dem Begriff der „elektrolytischen Lösungstension“ operieren darf, wenn man über seine physikalische Deutung auch noch im Unklaren ist. So lange Fragen, wie die obige, nämlich nach dem Zustandekommen des osmotischen Drucks, ferner nach der Form, in welcher das Jon die Elektrizität gebunden hält, schliesslich nach dem Wesen der letzteren, ihrer Lösung so fern stehen, halte ich eine Diskussion über die Natur der Kräfte, welche aus den Metallen das Jon in die Lösung hineintreiben, nicht einmal für geboten, und wir müssen uns mit der Prüfung begnügen, ob die bei Einführung der elektrolytischen Lösungstension sich er-

[1]) G. Wiedemann: Elektrizität **1**, 251 ff.; vergl. auch L. Sohncke: diese Zeitschr. **3**, 1. 1889.

gebenden formalen Beziehungen mit den Thatsachen im Einklang sich befinden. Dies wird in den folgenden Kapiteln in mannigfacher Weise geschehen.

§ 7. Theorie der Konzentrationsketten.

Die Pole einer Konzentrationskette werden durch zwei gleichartige umkehrbare Elektroden gebildet, welche in die miteinander kommunizierenden Lösungen des gleichen Elektrolyten, aber verschiedener Konzentration, eintauchen.

Da wir oben zwei wesentlich verschiedene Gattungen umkehrbarer Elektroden unterschieden haben, so ergeben sich demgemäss auch zwei Arten von Konzentrationsketten, von denen die eine z. B. nach dem Schema:

(II) $$Ag\,,0{\cdot}1\;AgNO_3\,,0{\cdot}01\;AgNO_3\,,Ag,$$

die andere nach demjenigen:

(III) $$Hg\,,Hg_2Cl_2\,,0{\cdot}1\;HCl\,,0{\cdot}01\;HCl\,,Hg_2Cl_2\,,Hg$$

zusammengesetzt ist. Über Ketten der ersteren Art liegen bereits vielfache Messungen vor; auf die theoretische Verwendbarkeit von Ketten der zweiten Art habe ich vor kurzem gelegentlich hingewiesen.[1]) Messungen liegen, so viel mir bekannt, darüber nicht vor.

Die elektromotorischen Kräfte dieser Elemente können wir nach den vorausgegangenen Entwickelungen unmittelbar als die Summe ihrer Komponenten niederschreiben, nämlich denjenigen, welche im Innern der verschieden konzentrierten Lösungen wirksam sind (Gleichung (3)), und denen, welche an den Grenzflächen der Elektroden ihren Sitz haben (Gleichung (7) für die Elektroden erster, und Gleichung (8) für die Elektroden zweiter Gattung).

Die elektromotorische Kraft der nach Schema (II) zusammengesetzten Elemente beträgt somit:

(9) $$E_{II} = p_0\left(ln\frac{P}{p_1} + \frac{u-v}{u+v}ln\frac{p_1}{p_2} - ln\frac{P}{p_2}\right) = p_0\frac{2v}{u+v}ln\frac{p_2}{p_1}$$

oder die Zahlenwerte eingesetzt:

(10) $$E_{II} = 0{\cdot}860\,T\frac{2v}{u+v}ln\frac{p_2}{p_1} \times 10^{-4}\,\text{Volt}.$$

p_1 und p_2 bedeuten den osmotischen Druck des Kations an den beiden Elektroden. Wie man sieht, fallen hier die unbekannten elektrolytischen

[1]) l. c. 635. 1888.

Lösungstensionen heraus und die Formeln werden dadurch einer unmittelbaren Prüfung an der Erfahrung zugänglich.

Die elektromotorische Kraft der nach dem Schema (III) kombinierten Ketten ergiebt sich in der gleichen Weise zu:

$$E_{III} = p_0 \left(ln \frac{p_1}{P'} + \frac{u - v}{u + v} ln \frac{p_1}{p_2} - ln \frac{p_2}{P'} \right) = p_0 \frac{2u}{u + v} ln \frac{p_1}{p_2}$$

oder die Zahlenwerte eingesetzt:

$$E_{III} = 0{\cdot}860\, T \frac{2u}{u + v} ln \frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4} \text{ Volt.} \tag{11}$$

Da $\frac{v}{u + v}$ und $\frac{u}{u + v}$ die Überführungszahlen von Anion und Kation bedeuten, so sieht man, dass sich die elektromotorische Kraft der Konzentrationsketten aus den Gasgesetzen und den Überführungszahlen im absoluten Mass berechnen lässt.

Die Prüfung der Formeln (10) und (11) soll Gegenstand des folgenden Kapitels werden; hier sei nur noch die Frage nach der Stromesrichtung besprochen. Für $p_1 > p_2$ wird $E_{III} > 0$, d. h. der Strom fliesst in den Konzentrationsketten nach dem zweiten Typus von der konzentrierten Lösung zur verdünnten; E_{II} wird im gleichen Fall < 0, d. h. in den Konzentrationsketten nach dem ersten Typus fliesst der Strom von der verdünnten Lösung zur konzentrierten. Letztere Folgerung der Theorie ist mit den bisherigen Messungen bekanntlich im Einklang; die erstere habe ich überall bestätigt gefunden.

Natürlich bietet die Ausdehnung der Theorie auf aus zweiwertigen Metallen in ihren Lösungen kombinierte Konzentrationselemente, wie Zink und Kupfer in ihren Salzen, durchaus keine Schwierigkeit; doch beschränken wir uns hier, wie in der Einleitung bemerkt, thunlichst auf aus einwertigen Elementen bestehende binäre Elektrolyte.

8. Messungen.

Um Gleichung (10) zu prüfen, bieten sich zunächst die Konzentrationsströme von Silber als einem einwertigen Metall in seinen Salzen dar, weil die übrigen genauer bekannten einwertigen Metalle, wie Kalium, Natrium etc. wegen ihrer Einwirkung auf das Wasser als Elektroden nicht verwendbar sind.

Die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette, in der die beiden Elektroden von 0·1- bezw. 0·01-normaler Silbernitratlösung bespült wurden, ergab sich bei 18° als Mittel zahlreicher Bestimmungen zu

0·055 Volt. Aus Gleichung (10) berechnet sich diese Grösse in folgender Weise:

$\frac{v}{u+v}$, die Überführungszahl des Anions, beträgt nach übereinstimmenden Messungen von Hittorf, sowie von Loeb und mir 0·527 bei 18°; es würde somit, wenn der osmotische Druck des Silbers in den Lösungen vom Gehalte 0·01 und 0·1 sich genau wie 1 : 10 verhielte,

$E_{II} = 0{\cdot}860 \times 291 \times 2 \times 0{\cdot}527 \times 2{\cdot}302 \times 10^{-4} = 0{\cdot}0608$ Volt

sein; nun kommt es aber, wie schon S. 144 auseinandergesetzt, der Wahrheit näher, wenn wir an Stelle des Verhältnisses der Konzentrationen dasjenige der Leitungsvermögen einführen; anstatt $ln\,10 = 2{\cdot}302$ ist daher oben $ln\frac{8{\cdot}86}{1{\cdot}017} = 2{\cdot}302 \times 0{\cdot}940$ einzusetzen, wobei die Werte für die Leitungsvermögen den Bestimmungen von Herrn Kohlrausch[1]) entnommen sind. Bringen wir diese Korrektion an, so berechnen wir E_{II} zu 0·0572 Volt, was sich von dem direkt gefundenen um viel weniger unterscheidet, als die Beobachtungsfehler betragen, weil bei so verdünnten Lösungen wegen sekundärer Ungleichheit der Elektroden der Sicherheit der Messungen erheblich Abbruch gethan wird.

Eine viel grössere Konstanz hingegen weisen die nach dem zweiten Typus kombinierten Ketten auf, wenn man sich als Elektroden zweiter Gattung des mit dem geeigneten unlöslichen Salze überschütteten Quecksilbers bedient. Vom theoretischen Standpunkte aus besitzt man allerdings in der Wahl des Metalles eine gewisse Freiheit, und würde z. B. eine mit Chlorsilber überzogene Silberelektrode oder eine mit Kupferchlorür überzogene Kupferelektrode ebenso gut eine bezüglich des Chorions umkehrbare Elektrode repräsentieren, wie eine mit Calomel überschüttete Quecksilberelektrode; doch weisen praktische Rücksichten auf das Quecksilber als dasjenige Metall hin, welches leicht in absoluter Reinheit — ein bei derartigen Messungen sehr wichtiges Erfordernis — zu beschaffen ist, als flüssiger Körper ein konstante Oberflächenbeschaffenheit zeigt und schliesslich mit einer grossen Anzahl negativer Radikale unlösliche Verbindungen eingeht.

Der von mir benutzte Apparat ist Fig. 2 in natürlicher Grösse abgezeichnet; die Gefässe A und B, bestehend aus je einem paar paralleler Röhrchen mit einem kapillaren Verbindungsstück, enthalten bezw. die konzentriertere und verdünntere Lösung, die mittelst eines dünnwandigen kapillaren Hebers kommunizieren. Wenn auch die beiden Lösungen durch

[1]) Fr. Kohlrausch, l. c. 195. 1885.

letzteren sich ein wenig mischen, so ist selbst nach mehrtägigem Stehen des Elementes nicht zu befürchten, dass, worauf es allein kommt, die Konzentration in der Nähe der Quecksilberkuppen sich ändert. Indem die Verbindungsstücke der parallelen Röhrchen die in der Figur gezeichnete Neigung erhalten, wird in leicht ersichtlicher Weise eine Mischung durch Konvektionsströme erschwert.

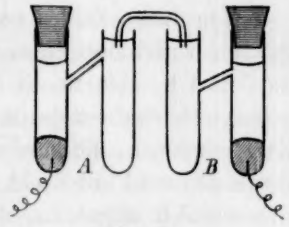


Fig. 2.

Von diesen Apparaten wurden nun stets zwei Paare, A_1, A_2, B_1, B_2, auf einem Kork montiert und der Reihe nach mittelst des Hebers A_1 mit B_1, A_1 mit B_2 etc. verbunden und die elektromotorischen Kräfte dieser vier Kombinationen gemessen, deren Resultate man zum Mittel vereinigte. Ausserdem wurden, um die aus offenbar sekundären Ursachen erfolgenden unregelmässigen Schwankungen möglichst zu eliminieren, die Messungen 1 bis 2 Tage in thunlichst gleichen Zeitintervallen wiederholt; wenn diese Schwankungen auch zuweilen recht beträchtlich sind, so scheinen sie doch gänzlich zufälligen Charakters zu sein, und dürfte daher der Mittelwert aus der sehr grossen Zahl von Einzelbeobachtungen in den meisten Fällen bis auf 1% bis 2% zuverlässig sein.

Da nach dem Früheren das Quecksilber eines Depolarisators, nämlich des unlöslichen Quecksilbersalzes des in dem zu untersuchenden Elektrolyten enthaltenen Säureradikals, bedarf, so ist man in der Wahl der zu untersuchenden Lösungen ein wenig beschränkt. Übrigens erhält man auch ohne Anwendung eines Depolarisators brauchbare Werte, wenn eben nur das im Elektrolyten enthaltene Anion mit dem Quecksilber eine unlösliche Verbindung eingeht; wahrscheinlich bildet sich von selbst der Depolarisator in zwar unwägbaren, aber doch ausreichenden Quantitäten, um eine Polarisation durch die äusserst geringen Elektrizitätsmengen, welche das Element bei der elektrometrischen Messung zu liefern hat, zu verhindern. Doch waren die ohne Zuthun des unlöslichen Quecksilbersalzes zusammengesetzten Elemente, ganz im Gegensatz zu den mit Depolarisator beschickten, gegen Erschütterungen äusserst empfindlich und zeigten ausserdem grössere Inkonstanz.

So bedurfte es, als ich, wie oben beschrieben, je zwei Paare von mit 0·1- und 0·01-normaler Chlorkaliumlösung gefüllter Konzentrationselemente zusammengesetzte, der Einschaltung folgender (den Potentialdifferenzen proportionaler) Widerstände, um das Element stromlos zu machen:

1) Ohne Anwendung des Depolarisators: 308, 314, 328, 329, 322, Mittel 320 bezw. 323·2.

2) Mit Anwendung desselben (Hg_2Cl_2): 319, 326, 338, 332, 325, Mittel 328 bezw. 330·2.

Von diesen Zahlen ist jede in Zwischenräumen von 4 bis 5 Stunden gewonnen und ausserdem, wie erwähnt, das Mittel aus den 4 Messungen an den 4 Kombinationen des Paares. Das erste von den beiden angegebenen Generalmitteln ist aus allen, das zweite mit Ausschluss der ersten Zahl gewonnen, die kurz nach der Zusammensetzung des Elementes sich ergab und wohl mit Recht vom Gesamtmittel auszuschliessen ist: es zeigte sich nämlich allgemein, dass der kurz nach der Zusammenstellung des Elementes erhaltene Wert stets besonders unsicher war, wie wenn es einiger Zeit bedurfte, bis der elektrische Gleichgewichtszustand sich hergestellt hatte.

In manchen Fällen erhält man auch bei Anwendung von rotem Quecksilberoxyd konstante und brauchbare Werte, indem vermutlich durch die Gegenwart dieses Körpers die Bildung des Depolarisators, welcher das Quecksilber zu einer umkehrbaren Elektrode macht, erleichtert wird. So ergaben sich bei einem dritten, mit den obigen gleichzeitig angesetzten Parallelversuch folgende Werte:

3) Bei Anwendung von HgO als Depolarisator 362, 351, 334, 334, 315, Mittel 339 bezw. 333·5.

Der zweite Mittelwert ist in ziemlich guter Übereinstimmung mit dem bei Anwendung von Hg_2Cl_2 erhaltenen (330·2).

Als aber 0·1- und 0·01-normale $NaNO_3$-Lösung zwischen unbedeckten Quecksilberelektroden untersucht wurde, fand man äusserst inkonstante Resultate; wie auch zu erwarten war, weil es hier eben keinen unlöslichen Depolarisator giebt, der sich bilden könnte.

Im folgenden sind nun die definitiven Messungen aufgeführt, wobei μ_1 und μ_2 die Konzentrationen der Lösungen um die beiden Pole in Grammäquivalenten pro Liter und E die beobachtete elektromotorische Kraft in Volts bezeichnet. In allen Fällen floss, wie schon erwähnt, der Theorie gemäss der Strom im Element von der konzentrierten zur verdünnteren Lösung.

Chlorwasserstoff. Die mit diesem Elektrolyten kombinierten Ketten zeichneten sich durch sehr grosse Konstanz aus, so dass den hiermit angestellten Messungen besonders grosse Sicherheit zukommt.

1) Depolarisator Hg_2Cl_2; $\mu_1 = 0{\cdot}105$, $\mu_2 = 0{\cdot}0180$; $E = 0{\cdot}0710$.
2) „ „ $\mu_1 = 0{\cdot}100$, $\mu_2 = 0{\cdot}0100$; $E = 0{\cdot}0926$.

3) Depolarisator Hg_2Cl_2; $\mu_1 = 1{\cdot}00$, $\mu_2 = 0{\cdot}100$; $E = 0{\cdot}0965$.
4) „ „ $\mu_1 = 1{\cdot}00$, $\mu_2 = 0{\cdot}0010$; $E = 0{\cdot}284$.

Wie man sieht, sind die elektromotorischen Kräfte bei der grossen Konzentrationsdifferenz der letzten Kombination schon recht beträchtlich; zu einer exakten Prüfung der Theorie dürften sich übrigens nur Kombination 1) und 2) eignen, weil bei den übrigen die Konzentrationen an der Anode schon etwas zu gross sind.

Es sei noch erwähnt, dass ich bei Anwendung von mit Chlorsilber überzogenen Silberelektroden zwischen den Konzentrationen 1·0 und 0·1 die Potentialdifferenz von etwa 0·099 Volt beobachtete, also ein mit 3) recht gut stimmendes Resultat. Dies bestätigt das Ergebnis der Theorie, wonach es für die elektromotorische Kraft der Kette gleichgültig ist, was für eine umkehrbare Elektrode man anwendet, weil eben bei den hier besprochenen Ketten die Lösungstensionen P', welche die Elektroden charakterisieren, herausfallen.

Bromwasserstoff. Depolarisator Hg_2Br_2; $\mu_1 = 0{\cdot}126$, $\mu_2 = 0{\cdot}0132$; $E = 0{\cdot}0932$.

Chlorkalium. Depolarisator Hg_2Cl_2; $\mu_1 = 0{\cdot}125$, $\mu_2 = 0{\cdot}0125$; $E = 0{\cdot}0532$.

Chlornatrium. Depolarisator Hg_2Cl_2; $\mu_1 = 0{\cdot}125$, $\mu_2 = 0{\cdot}0125$; $E = 0{\cdot}0402$.

Chlorlithium. Depolarisator Hg_2Cl_2; $\mu_1 = 0{\cdot}1$, $\mu_2 = 0{\cdot}01$; $E = 0{\cdot}0354$.

Chlorammonium. Depolarisator Hg_2Cl_2; $\mu_1 = 0{\cdot}1$, $\mu_2 = 0{\cdot}01$; $E = 0{\cdot}0546$.

Da Chlorammonium auf das Hg_2Cl_2 einwirkt, so ist das mit diesem Elektrolyten erhaltene Resultat etwas unsicher.

Bromnatrium. Der Lösung wurde spurenweise Brom zugesetzt, damit das Quecksilber sich von selbst mit dem Bromür überzöge. $\mu_1 = 0{\cdot}125$, $\mu_2 = 0{\cdot}0125$; $E = 0{\cdot}0417$.

Natriumacetat. Depolarisator $Hg_2(CH_3COO)_2$; $\mu_1 = 0{\cdot}125$, $\mu_2 = 0{\cdot}0125$; E etwa 0·066.

Da das essigsaure Quecksilber die Bedingung eines Depolarisators, in Wasser nahe unlöslich zu sein, nicht erfüllt, so waren die Resultate unsicher.

Von besonderem Interesse war wegen der grossen Beweglichkeit des Jons OH die Untersuchung der Alkalibasen, wobei als Depolarisator etwa Quecksilberhydroxyd, $Hg_2(OH)_2$, zu verwenden wäre. Da dieser Körper aber nicht sicher darzustellen ist, so verwendete ich rotes Quecksilberoxyd;

es ist sehr wahrscheinlich, dass bei Gegenwart von Wasser Körper von der Konstitution $Hg_2(OH)_2$, oder $Hg(OH)_2$ sich wenigstens spurenweise bilden.

Die Sicherheit der Messungen wird hier sehr durch den Umstand beeinträchtigt, dass alkalische Lösungen schwer gänzlich von Kohlensäure frei zu bekommen und längere Zeit zu erhalten sind; doch glaube ich wenigstens mit Natronlauge einigermassen zuverlässige Resultate erhalten zu haben.

Natron. Die Lösung wurde aus reinem metallischen Natrium und gut ausgekochtem Wasser hergestellt.

Depolarisator HgO; $\mu_1 = 0{\cdot}235$, $\mu_2 = 0{\cdot}0300$; $E = 0{\cdot}0178$.

Ammoniak. Die Lösung wurde, um sie kohlensäurefrei zu erhalten, über Kalk destilliert.

Depolarisator HgO; $\mu_1 = 0{\cdot}305$, $\mu_2 = 0{\cdot}0320$; E etwa $0{\cdot}024$.

Wegen der Einwirkung des Ammoniaks auf das Quecksilber ist der Wert unsicher.

Kali. Depolarisator HgO; $\mu_1 = 0{\cdot}100$, $\mu_2 = 0{\cdot}010$; E etwa $0{\cdot}034$.

Vermutlich wegen Einwirkung der Kohlensäure der Luft änderte sich die Kraft der Kette schnell nach der Zusammensetzung.

In der Tab. V sind die Resultate nebst ihrer Berechnung nach Gleichung (11) zusammengestellt. In der ersten Kolumne befindet sich der Name des Elektrolyten, in der zweiten und dritten die Konzentrationen μ_1 und μ_2 an den beiden Polen, in der vierten die beobachtete elektromotorische Kraft in Volts.

In der fünften Kolumne ist der aus Gleichung (11) unter Zugrundelegung der Kohlrauschschen Zahlen für u und v (S. 133) berechnete Wert von E aufgeführt. Wegen des Quotienten $\frac{p_1}{p_2}$ ist daran zu erinnern, dass derselbe für äusserst verdünnte Lösungen gleich $\frac{\mu_1}{\mu_2}$, für nicht zu konzentrierte aber gleich dem Verhältnis der galvanischen Leitungsvermögen $\frac{k_1}{k_2}$ der beiden Lösungen ist. Für k_1 und k_2 sind die von Herrn Kohlrausch gegebenen Zahlen eingeführt; für BrH und $BrNa$ sind die für ClH und $ClNa$ bestimmten Leitfähigkeiten angenommen, was keinen irgendwie in Betracht kommenden Fehler mit sich bringen kann. In der letzten Kolumne schliesslich befindet sich der Wert, welchen man erhält, wenn man $\frac{\mu_1}{\mu_2}$ für $\frac{p_1}{p_2}$ einführt, d. h. ideale Elektrolyte voraussetzt.

Tab. V.

I	II	III	IV	V	VI
Elektrolyt	μ_1	μ_2	E beob.	E ber. korr.	E ber. unkorr.
HCl	0·105	0·0180	0·0710	0·0717	0·0736
„	0·1	0·01	0·0926	0·0939	0·0962
BrH	0·126	0·0132	0·0932	0·0917	0·0940
KCl	0·125	0·0125	0·0532	0·0542	0·0565
$NaCl$	0·125	0·0125	0·0402	0·0408	0·0429
$LiCl$	0·1	0·01	0·0354	0·0336	0·0355
NH_4Cl	0·1	0·01	0·0546	0·0531	0·0554
$NaBr$	0·125	0·0125	0·0417	0·0404	0·0425
$[NaO_2C_2H_3$	0·125	0·0125	0·066]	0·0604	0·0636
$NaOH$	0·235	0·030	0·0178	0·0183	0·0188
$[NH_4OH$	0·305	0·032	0·024]	0·0188	0·0293
$[KOH$	0·1	0·01	0·0348]	0·0298	0·0307

Wenn man von den eingeklammerten Zahlen absieht, welche, wie oben auseinandergesetzt, infolge sekundärer Störungen unsicher sind, so ist im Übrigen die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung eine vortreffliche; die Zahlen der Kolumnen IV und V stimmen grossenteils bis auf weniger als 2% überein, und liegen die Abweichungen sämtlich innerhalb der Beobachtungsfehler und der den Beweglichkeiten u und v anhaftenden Unsicherheiten. Wie oben bei den Flüssigkeitsketten ist auch hier, was bisher nicht möglich war, die elektromotorische Kraft der Konzentrationsketten aus ihren Komponenten in einer den Thatsachen entsprechenden Weise berechnet worden.

Der Bruchteil der Gesamtkraft, welcher im Innern der verschieden konzentrierten Lösung (längs des Konzentrationsgefälles) wirkt, beträgt nach Gleichung (3):

$$0{\cdot}860\, T \frac{u-v}{u+v} ln \frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4}\,\text{Volt};$$

die Differenz der beiden an den Elektroden wirksamen Kräfte beträgt nach Gleichung (8):

$$0{\cdot}860\, T\left(ln\frac{p_1}{P} - ln\frac{p_2}{P}\right) \times 10^{-4} = 0{\cdot}860\, T\, ln\frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4}\,\text{Volt}.$$

Bei Elektrolyten, deren Jonen nahe gleich schnell wandern, wie z. B. Chlorkalium, verschwindet der erstere Bruchteil gegen die Gesamtkraft, welche sich so auf den letzteren, von den Beweglichkeiten unabhängigen, reduziert. Wenn das Kation schneller als das Anion wandert, so wirkt

(bei den Konzentrationselementen des zweiten Typus) die Kraft im Innern der Lösung im gleichen Sinne wie diejenige an den Grenzflächen der Elektroden resultierende; wenn die Beweglichkeit des Kations gross gegen die des Anions ist, so konvergiert der Ausdruck $\frac{u-v}{u+v}$ gegen $+1$, d. h. in diesem Grenzfalle ist die im Innern der Lösung ebensogross wie die an den Elektroden wirksame und addiert sich zu ihr. Diesem Extrem nähert sich z. B. der Chlorwasserstoff; bei einem mit diesem Elektrolyten kombinierten Elemente beträgt erstere Kraft das 0·67 fache der letzteren.

Wandert hingegen das Anion schneller als das Kation, so wirkt die im Innern der Lösung vorhandene Potentialdifferenz der Gesamtkraft, deren Richtung stets durch die an den Elektroden wirksame Kraft bestimmt wird, entgegen, und wird im Grenzfall, wo v gross gegen u und daher $\frac{u-v}{u+v}$ gegen -1 konvergiert, der an den Grenzflächen wirkenden Kraft gleich und entgegengesetzt, d. h. die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes sinkt auf Null herab. Diesem Extrem nähert sich von den untersuchten Elektrolyten am meisten Natron; noch näher aber würde demselben Lithion kommen, bei dem ersterer Bruchteil das 0·72-fache des letzteren bildet.

Man sieht somit, dass die Zerlegung der elektromotorischen Kraft einer Konzentrationskette in ihre Komponenten zu ungemein einfachen Resultaten führt.

§ 9. Vergleich mit der Theorie der Konzentrationsketten von Herrn v. Helmholtz.

Bekanntlich hat vor einiger Zeit Herr v. Helmholtz[1]) auf einem ganz andern Wege, nämlich mittelst thermodynamischer Behandlungsweise, das gleiche Problem gelöst, indem er die elektromotorische Kraft der Konzentrationsströme zwischen Metallen in ihren Lösungen aus den Dampfspannungen der letzteren im absoluten Maass zu berechnen gelehrt hat. Die von Herrn v. Helmholtz gegebenen Formeln sind insofern viel allgemeiner, als sie sich nicht, wie die oben abgeleiteten, auf verdünnte Lösungen beschränken; sie gestatten aber nicht, wie die unsrigen, die elektromotorische Kraft in ihre Komponenten zu zerlegen.

Für den Fall verdünnter Lösungen vereinfacht, lautet die Formel von Herrn v. Helmholtz:[2])

[1]) v. Helmholtz: Berl. Sitzungsber. v. 26. November 1877.
[2]) J. Moser: Wied. Ann. 14, 61. 1881.

(12) $$E_{II} = \frac{\pi_0 - \pi}{\pi_0} \cdot \frac{MS}{H_2O} \cdot 0{\cdot}000933 \cdot \pi_0 V_0 \frac{v}{u+v} ln \frac{c_2}{c_1} \times 10^{-8} \text{ Volt.}$$

Darin bedeuten π_0 den Dampfdruck des Wassers bei der betreffenden Temperatur; π denjenigen einer Lösung, welche auf 1 g Salz S g Wasser enthält; V_0 das Volumen von 1 g Wasserdampf bei der betreffenden Temperatur und dem Druck π_0; 0·000933 die durch die elektromagnetische Einheit der Elektrizitätsmenge zersetzte Wassermenge in Grammen und $\frac{M}{H_2O}$ schliesslich die durch eine Elektrizitätsmenge, welche 18 g Wasser zersetzt, zerlegte Quantität des betreffenden Salzes. Indem wir obige Formel mit Gleichung (10)

(10) $$E_{II} = 0{\cdot}860\, T \frac{2v}{u+v} ln \frac{p_2}{p_1} \times 10^{-4} \text{ Volt}$$

vergleichen, beachten wir zunächst, dass bei grossen Verdünnungen osmotischer Druck p und Konzentration c (Gewichtsmenge Salz auf 1 Gewichtsteil Wasser) einander proportional, somit $ln \frac{p_2}{p_1} = ln \frac{c_2}{c_1}$ ist. Wenden wir Gleichung (12) auf aus einwertigen Radikalen zusammengesetzte Elektrolyte an, so ist $M = 2m$, wo m das Molekulargewicht des letzteren bedeutet. Der Faktor $2 \times 0{\cdot}000933 \times \pi_0 V_0$ ergiebt sich mit Benutzung der Regnaultschen Zahlen zu $0{\cdot}02542 \times 10^{-8}$ in absoluten *cgs*-Einheiten bei 20°. Indem wir beachten, dass V_0 der absoluten Temperatur proportional ist und dieselbe einführen, wird Gleichung (12)

(13) $$E_{II} = \frac{\pi_0 - \pi}{\pi_0} \cdot \frac{mS}{18} \cdot 0{\cdot}867 \frac{T}{u+v} \frac{v}{} ln \frac{p_2}{p_1} \times 10^{-4} \text{ Volt.}$$

Damit also Gleichung (13) und Gleichung (10) miteinander verträglich sind, muss

$$\frac{\pi_0 - \pi}{\pi_0} \cdot \frac{mS}{18} = 2$$

sein. Die Konstanten der beiden Formeln, 0·867 und 0·860, würden genau einander gleich sein, wenn Wasserdampf bei diesen Temperaturen, wie Herr v. Helmholtz, und Wasserstoff und Sauerstoff, wie ich in der Ableitung der betreffenden Formeln vorausgesetzt haben, sich wie ideale Gase verhielten.

Ersetzen wir $\frac{mS}{18}$ durch $\frac{\nu_2}{\nu_1}$, wo dann $\nu_2 = \frac{S}{18}$ die Anzahl Moleküle des Lösungsmittels (Wasser), und $\nu_1 = \frac{1}{m}$ diejenige des gelösten Körpers bedeuten, so wird

(14) $$\frac{\pi_0 - \pi}{\pi_0} = 2 \frac{\nu_1}{\nu_2}.$$

Nun haben zuerst Herr van't Hoff,[1]) später Herr Planck[2]) den Satz durch thermodynamische Betrachtungen abgeleitet, dass die relative Dampfdruckerniedrigung einer verdünnten Lösung gleich der Anzahl Moleküle des gelösten Körpers durch die Anzahl Moleküle des Lösungmittels sei. Nach Gleichung (14) ist nun die relative Dampfdruckerniedrigung bei binären Elektrolyten als gelösten Körpern gleich dem Doppelten dieses Verhältnisses, und dieses stimmt nicht nur mit allen bisherigen direkten Messungen, welchen freilich für eine exakte Prüfung nicht die erforderliche Sicherheit zukommt, sondern auch mit den mittelbaren, die Gefrierpunktserniedrigung[3]) und osmotischen Druck[4]) betreffen, Grössen, welche der Dampfdruckerniedrigung proportional sind. Bekanntlich hat daher Herr Arrhenius die van't Hoffsche Dampfdruckformel dahin interpretiert, dass bei Elektrolyten die Jonen als freie Moleküle zu behandeln sind, und dass auf solche Weise bei binären Elektrolyten der Faktor 2 in die Gleichung eintritt, und der gleiche Anlass war es, welcher Herrn Planck eine Dissociation in verdünnten Lösungen vermuten liess.

Es ist wohl nicht ohne Interesse, dass wir hier auf einem ganz neuen Wege zur van't Hoffschen Dampfdruckformel gelangt sind, und zwar in der Gestalt, wie sie für Elektrolyte zu modifizieren ist und wie sie nach allem Bisherigen den thatsächlichen Verhältnissen entspricht.

Somit sind folgende Resultate zu verzeichnen: 1) Die völlige Verträglichkeit der obigen Entwickelungen mit der Helmholtzschen Theorie ist dargethan; 2) jene haben sich an der Erfahrung befriedigend bestätigen lassen (Tab. V); 3) die gleichen Messungen liefern der van't Hoffschen Dampfdruckformel, wenn man von der Richtigkeit der Helmholtzschen Theorie ausgeht, eine bessere experimentelle Bestätigung, als es bisher möglich war; 4) nach der van't Hoffschen und Planckschen Deduktion dieser Formel hat sich hier ein dritter, neuer Weg zu ihrer theoretischen Ableitung ergeben.

Die Theorie von Herrn v. Helmholtz hat durch die Untersuchung von Herrn Moser[5]) eine, soweit es die Schwierigkeit der Messungen gestattete, besonders derer der Dampfspannungen, befriedigende Bestätigung erfahren. Neuerdings hat Herr Moser[6]) die Konzentrationsströme von Metallen in ihren Salzen noch wiederholt zum Gegenstande einiger Versuche und Messungen gemacht, sich aber hierbei, vielleicht unbewusst, in einen gewissen Gegensatz zur Helmholtzschen Theorie gesetzt, deren

[1]) van't Hoff: Sv. Vet. Ak. Handlinger **21**, Nr. 17. 1886 und a. a. O. 494. 1887. [2]) M. Planck: Wied. Ann. **32**, 489. 1887. [3]) Arrhenius, diese Zeitschr. **2**, 1888. [4]) van't Hoff und Reicher: l. c. 1889. [5]) J. Moser: Wied. Ann. **14**, 62. 1881. [6]) J. Moser: Wien. Sitzungsber. **92**, 1885.

Verifizierung er sich hatte früher angelegen sein lassen. Die elektromotorischen Kräfte einer Konzentrationskette, deren Konzentrationen um Anode und Kathode sich wie 1 zu 2 verhalten, bezeichnete er als die „elektromotorischen Verdünnungskonstanten". Die Einführung dieser Grösse erscheint, nachdem die Helmholtzsche Theorie bereits vorlag, mindestens zwecklos; denn dass die bezeichneten elektromotorischen Kräfte bei sehr grossen Verdünnungen von dem absoluten Gehalte der beiden Lösungen unabhängig sind, ist eine selbstverständliche Folgerung jener Theorie, und bei grösseren Konzentrationen hört diese Konstanz eben auf. Ferner bemühen Herr Moser und nach ihm Herr Miesler[1]) sich nachzuweisen, dass die „elektromotorischen Verdünnungskonstanten" eine additive Eigenschaft der Jonen seien; dies ist nun ebensowenig der Fall, wie die Überführungszahlen eine additive Eigenschaft sind. Herr Miesler giebt die „elektromotorischen Verdünnungskonstanten" von Silberacetat und Silbernitrat zu 0·0107 und 0·0162 Volt an; inwieweit dieselben thatsächlich von der Konzentration unabhängig und bei welcher Temperatur die Messungen gemacht sind, darüber finde ich keine Angabe. Aus Gleichung (10) berechnen sich obige Grössen für 18° zu 0·0129 und 0·0183 Volt; nach dem Früheren liegt der Schluss nahe, dass nicht, wie man aus der guten Übereinstimmung der von Herrn Miesler[2]) gegebenen Tabelle zu schliessen geneigt wäre, obige Konstanten bis auf 1% bis 2%, sondern nur etwa bis auf 10% bis 20% zuverlässig sind. Auch sonst fordern die erwähnten Publikationen die Kritik im hohen Masse heraus.

10. Potentialdifferenz an der Grenzfläche zweier Elektrolyte.

Zu einem ganz besonders einfachen Falle gelangen wir, wenn wir eine Kette nach dem Schema z. B.

(IV) $$Hg, Hg_2Cl_2, pKCl, pNaCl, Hg_2Cl_2, Hg$$

kombinieren, wo p, der osmotische Partialdruck des Jons, bezüglich dessen die Endelektroden umkehrbar sind, im obigen speziellen Fall des Chlors, den beiden Lösungen gemeinsam sein soll. Verdünnte Lösungen genügen dieser Bedingung, wenn sie gleich konzentriert gewählt werden. Anstatt einer Elektrode mit negativer Lösungstension kann man natürlich auch solche mit positiver Lösungstension kombinieren, und was wir für das Schema IV ableiten, lässt sich ohne weiteres auch auf eine Kette übertragen, deren Pole durch zwei Silberelektroden gebildet werden, die in

[1]) J. Miesler: Wien. Sitzungsber. **95**, 1887 und **96**, 1887.
[2]) J. Miesler: Wien. Monatshefte **8**, 371. 1887.

zwei gleich konzentrierte, miteinander kommunizierende Silbersalzlösungen eintauchen.

Nach Gleichung (8) beträgt jede von den beiden, an der Grenzfläche der Elektroden wirkenden elektromotorischen Kräfte

$$p_0 ln \frac{p}{P'};$$

da nun den beiden Elektroden P' gemeinsam ist, werden ihre Potentialdifferenzen gegen die angrenzenden Lösungen vom gleichem Druck p einander gleich; und da diese Potentialdifferenzen ausserdem einander entgegenwirken, so liefern sie keinen Beitrag zur elektromotorischen Kraft der Kette, sondern heben sich einfach auf. Als einzige treibende Kraft bleibt somit diejenige übrig, welche an der Grenzfläche der beiden Lösungen wirksam ist.

Über diese haben wir nun bereits (S. 140) aus dem Superpositionsprinzip geschlossen, dass sie von der (einander gleichen) Konzentration der Lösungen unabhängig ist. Demgemäss gelangen wir zu dem Schlusse, dass es auch die elektromotorische Kraft der in Rede stehenden Ketten sein muss. Dies wurde durch die mit der folgenden Kombination angestellten Messungen bestätigt:

(1) $Hg, Hg_2Cl_2, 0{\cdot}098\,HCl, 0{\cdot}100\,KCl, Hg_2Cl_2, Hg; E = 0{\cdot}0275.$

(2) $Hg, Hg_2Cl_2, 0{\cdot}0098\,HCl, 0{\cdot}010\,KCl, Hg_2Cl_2, Hg; E = 0{\cdot}0276.$

Die Chlorwasserstofflösung wurde aus dem weiter unten angegebenen Grunde ein wenig verdünnter gewählt als die Chlorkaliumlösung. Man sieht, dass bei Änderung der Konzentrationen von 10 zu 1 in den beiden Ketten die elektromotorische Kraft E dieselbe geblieben ist.

Ich habe nun bei 18° die elektromotorischen Kräfte der folgenden Kombinationen bei den daneben stehenden Konzentrationen (g-Molekel pro Liter) in dem Fig. 2 abgezeichneten Apparat gemessen. Als umkehrbare Elektrode diente überall mit Calomel überschüttetes Quecksilber; der zuerst aufgeführte Elektrolyt umspülte den negativen Pol der Kette.

Tab. VI.

Kombination				Elektromotorische Kraft
0·086	*HCl*	0·1	*KCl*	0·0215 Volt
0·086	*HCl*	0·1	*NaCl*	0·0265 „
0·086	*HCl*	0·1	*LiCl*	0·0299 „
0·1	*KCl*	0·1	*NaCl*	0·0040 „
0·1	*KCl*	0·1	*LiCl*	0·0069 „
0·1	*NaCl*	0·1	*LiCl*	0·0027 „

Wegen der Inkonstanz der Elektroden, welche hier etwas grösser war, wie bei den Konzentrations-, d. h. nur mit Lösungen desselben Elektrolyten kombinierten Elementen, können die Zahlen bis auf 0·001 Volt unsicher sein, trotzdem wiederum jede einzelne Zahl das Mittel aus sehr vielen Einzelmessungen ist.

Die Konzentration der HCl-Lösung wurde aus dem Grunde kleiner gewählt, als die der Salze, um dem Umstande Rechnung zu tragen, dass bei gleicher Konzentration die starken Säuren ein wenig mehr dissociiert sind als die Neutralsalze; wenigstens lehrt dies der Gang des Leitungsvermögens mit zunehmender Verdünnung. In einer 0·086 normalen KCl-Lösung ist der osmotische Partialdruck des Chlors etwa so gross wie derjenige in einer 0·1 normalen KCl-Lösung.

Wenn obige Zahlen wirklich, wie es die Theorie verlangt, die Potentialdifferenz zwischen Lösungen gleichen Partialdrucks der Jonen darstellen, so haben wir auch hier eine innige Beziehung zur Beweglichkeit der Jonen zu erwarten. In der That ist eine solche auf den ersten Blick aufzufinden. In den links stehenden Elektrolyten der Tab. VI hat überall das Kation die grössere Beweglichkeit als in den rechts stehenden, und dieser Umstand ist offenbar für die Richtung des von den Ketten gelieferten Stromes massgebend, welcher überall die Kombination von links nach rechts durchfloss. Sodann ist die elektromotorische Kraft um so grösser, je mehr die Beweglichkeit der beiden Kationen sich unterscheidet. Zwischen $NaCl$ und $LiCl$ besteht die kleinste, zwischen HCl und $LiCl$ die grösste Potentialdifferenz, weil Na nur sehr wenig, H aber ausserordentlich das Li an Beweglichkeit übertrifft, und nach diesem Gesichtspunkte reihen sich die übrigen Kombinationen zwischen diesen beiden Extremen ein.

Ohne hier[1]) die Verhältnisse rechnerisch verfolgen zu wollen, sei angedeutet, wie sich diese Beziehung zwischen Potentialdifferenz und Beweglichkeit ohne weiteres begreifen lässt. Wenn man z. B. eine gleich konzentrierte Chlorkalium- und Chlorlithiumlösung miteinander in Berührung bringt, so werden vermöge der grösseren Beweglichkeit des K mehr K-Jonen in die $LiCl$-Lösung im Augenblick der ersten Berührung hineindiffundieren, als umgekehrt. Dies bedingt aber sofort eine $+$ Ladung der $LiCl$- und eine $-$ Ladung der KCl-Lösung, wodurch unter geeigneten Umständen, wie ich sie bei den beschriebenen Ketten realisiert habe, ein galvanischer Strom von der $-$ zur $+$ geladenen Lösung erzeugt wird.

[1]) Implizite ist dies bereits in meinen Formeln der gemischten Diffusion geschehen.

Die Wirkungsweise dieser „Diffusionsketten“ scheint mir nicht nur wegen der darin liegenden Einfachheit, dass ihr Strom nur durch eine Komponente der elektromotorischen Kraft geliefert wird, sondern auch insofern ganz besondere Eigentümlichkeiten zu bieten, als der in ihnen enthaltene Energievorrat in ganz besonderer Weise aufgespeichert ist. Die Arbeit, welche die Kette zu leisten vermag, wird nämlich durch eine Verwandlung geliefert, welche darin besteht, dass zwei Lösungen sich mischen, in der Weise jedoch, dass hierbei keine Druckänderungen auftreten, ganz ebenso, wie man aus der Diffusion zweier Gase ineinander Arbeit gewinnen kann, ohne dass Druckdifferenzen entstehen. Wenn wir also eine Maschine suchen, deren Wirkungsweise mit der obiger Ketten zu vergleichen ist, so werden wir auf die von Herrn Boltzmann[1]) zu dem Zweck ersonnenen Prozesse hingewiesen, um die bei der Diffusion zweier Gase unter gleichem Druck in maximo zu gewinnende Arbeit zu erhalten. Hierdurch ist wohl auch die soeben gebrauchte Bezeichnungsweise „Diffusionsketten“ gerechtfertigt.

Auch den Fall zu behandeln, wo die beiden Lösungen verschiedene Konzentration besitzen, bietet keine Schwierigkeit, wie an einem Beispiele gezeigt werden soll. Ich kombinierte folgende Kette, in welcher der Strom von links nach rechts floss:

$$Hg, Hg_2Cl_2, 0{\cdot}103\,HCl, 0{\cdot}0091\,HCl, 0{\cdot}0091\,KCl, Hg_2Cl_2, Hg$$
$$E = 0{\cdot}118 \text{ Volt bei } 18^0.$$

Ausschaltung der Lösung $0{\cdot}0091\,HCl$ drückte die elektromotorische Kraft der Kette um etwa 6 % herunter, wie nebenbei bemerkt sei.

Andererseits können wir die elektromotorische Kraft obiger Kette aus der Summe ihrer Komponenten in folgender Weise berechnen:

1) Differenz der beiden an der Grenzfläche der Elektroden wirkenden Kräfte $0{\cdot}860\,T ln \frac{0{\cdot}103}{0{\cdot}0091} \times 10^{-4} = 0{\cdot}0613$ Volt

2) im Innern (längs des Konzentrationsgefälles) der HCl-Lösung wirkende Kraft $0{\cdot}860\,T \frac{u-v}{u+v} ln \frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4}$, wo für $\frac{p_1}{p_2}$ das Verhältnis der Leitungsvermögen der beiden Lösungen vom Gehalte $0{\cdot}103$ und $0{\cdot}0091$ einzusetzen ist, $= 0{\cdot}0394$ Volt

3) die an der Grenzfläche der gleich konzentrierten (sehr verdünnten und daher vom gleichen Partial-

[1]) L. Boltzmann: Wien. Sitzungsber. **78**, 1878.

druck der Jonen) KCl- und HCl-Lösungen wirkende Kraft, die der Tab. VI zu entnehmen ist, $= 0{\cdot}0215$ Volt

Summa $0{\cdot}1222$ Volt.

Da die drei Einzelkräfte in der gleichen Richtung wirken, nämlich sämtlich in der Kette einen von links nach rechts fliessenden Strom zu erzeugen suchen, so addieren sie sich; in der That stimmt denn auch die berechnete Summe mit der direkt beobachteten Gesammtkraft $0{\cdot}118$ den Umständen nach durchaus befriedigend überein.

11. Elektrolytische Thermoketten; Theorie und Messungen.

Während bei den bisher betrachteten Ketten die Energie durch Vorgänge, wie Mischung verschieden konzentrierter oder verschieden zusammengesetzter Lösungen geliefert wurde, wollen wir uns jetzt den aus Elektrolyten und umkehrbaren Elektroden kombinierten Thermoelementen zuwenden, bei denen sich thermische Energie in elektrische umsetzt.

Was nun zunächst die im Innern verschieden temperierter Lösungen (längs des Wärmegefälles) auftretenden elektromotorischen Kräfte anlangt, so erkennt man leicht, dass dieselben im Allgemeinen nicht Null sein werden, sondern dass ähnlich, wie zwischen zwei verschieden konzentrierten, so auch zwischen zwei verschieden temperierten Lösungen eines Elektrolyten im Allgemeinen eine Potentialdifferenz sich ausbilden wird. Ohne den Versuch ihrer Berechnung zu machen, begnügen wir uns mit dem aus dem Superpositionsprinzip sich unmittelbar ergebenden Schluss, dass dieselbe bei einem idealen Elektrolyten von der Konzentration des letzteren unabhäng sein wird.

Betrachten wir nun eine Thermokette nach folgendem Schema:

(V) Lösung vom Gehalt μ_1, Lösung vom Gehalt μ_2, Lösung vom Gehalt μ_1,
T_1 T_2

welche also aus der Lösung desselben Elektrolyten, aber in zwei verschiedenen Konzentrationen, zusammengesetzt ist und an den beiden Berührungsstellen des Paares („Lötstellen") die Temperaturen T_1 und T_2 besitzt. Der osmotische Druck p einer idealen Lösung lässt sich nach van't Hoff in der Form

$$p = a\mu T$$

darstellen, wo μ der Gehalt derselben (wie immer ausgedrückt in g-Äquivalenten pro Liter) und T ihre Temperatur bezeichnet; a ist eine Konstante. Streng genommen ändert sich wegen der Ausdehnung des Wassers bekanntlich auch der Gehalt einer Lösung mit der Temperatur, doch wollen wir diese unbedeutende Korrektion hier ausser acht lassen.

Die im Innern der beiden Lösungen des Schema (V) wirkenden Kräfte sind nach dem soeben ausgesprochenen Satze von der Konzentration unabhängig; da sie ausserdem einander entgegengerichtet sind, so heben sie sich auf und liefern keinen Beitrag zur Gesamtkraft der Kette. Es bleiben also von den vier elektromotorischen Kräften, die man im Allgemeinen in jeder Thermokette als wirksam anzusetzen hat, nur noch die beiden übrig, welche ihren Sitz an den beiden „Lötstellen" haben, und diese lassen sich unmittelbar nach der Gleichung (3) niederschreiben:

$$E_V = 0{\cdot}860\left[T_1\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1}\ln\frac{a\,T_1\mu_1}{a\,T_1\mu_2} - T_2\frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}\ln\frac{a\,T_1\mu_1}{a\,T_2\mu_2}\right]\times 10^{-4}$$

$$E_V = 0{\cdot}860\left[T_1\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - T_2\frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}\right]\ln\frac{\mu_1}{\mu_2}\times 10^{-4}\,\text{Volt}. \tag{15}$$

u_1, v_1, u_2, v_2 sind die Beweglichkeiten von Kation und Anion bei T_1 und T_2. Gleichung (15) erlaubt uns also, die elektromotorische Kraft der nach Schema (V) kombinierten Thermoketten im absoluten Masse zu berechnen. Bevor man an eine genaue Prüfung dieser Beziehung gehen kann, ist eine Untersuchung über die Änderung der Überführungszahlen mit der Temperatur notwendig, worüber bisher nur wenige Messungen vorliegen; doch sei erwähnt, dass einige von mir an Säuren angestellte vorläufige Versuche, bei denen übrigens nicht unbedeutende experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden waren, den obigen Entwicklungen günstige Resultate ergeben haben.

Auch die elektromotorische Kraft einer Thermokette, welche entsteht, wenn zwei gleichartige umkehrbare Elektroden in die verschieden temperierten, miteinander kommunizierenden Lösungen desselben Elektrolyten eintauchen, also z. B. dem Schema

$$\text{(VI)}\qquad \underset{T_1}{Hg, Hg_2Cl_2, HCl\,\mu}, \underset{T_2}{Hg_2Cl_2, Hg}$$

entspricht, lässt sich leicht berechnen. Die elektrolytische Lösungstension der Elektrode betrage bei den Temperaturen T_1 und T_2 P_1' und P_2'; der osmotische Druck des Jons, bezüglich dessen die Elektrode umkehrbar ist, kann wieder wie oben $a\mu T_1$ und $a\mu T_2$ gesetzt werden, wo die beiden Werte für die Umgebungen der beiden Elektroden gelten. Dann lässt sich, indem wir nach Gleichung (8) die einander entgegenwirkenden Potentialdifferenzen der beiden Elektroden gegen die Lösung einführen und mit ε die im Innern der verschieden temperierten Lösung wirkende Kraft bezeichnen, die Klemmspannung an den Polen der Kette durch einen Ausdruck von folgender Form darstellen:

$$E_{VI} = \varepsilon + 0{\cdot}860\left(T_1 ln \frac{a\mu T_1}{P_1'} - T_2 ln \frac{a\mu T_2}{P_2'}\right) \times 10^{-4}.$$

Dies giebt umgeformt:

(16) $$E_{VI} = \varepsilon + 0{\cdot}860(T_2 ln P_2' - T_1 ln P_1') \times 10^{-4}$$
$$+ 0{\cdot}860(T_1 ln a\mu T_1 - T_2 ln a\mu T_2) \times 10^{-4} \text{ Volt}.$$

Von den drei Summanden, in welche obiger Ausdruck die elektromotorische Kraft der Ketten nach dem Schema (VI) zerlegt, sind die beiden ersten Glieder von der Konzentration μ unabhängig und vorläufig wegen Unkenntnis der Grössen ε, P_1' und P_2' nicht zu berechnen; im dritten, von der Konzentration abhängigen Gliede hingegen sind keine unbekannten Faktoren enthalten. Schalten wir daher zwei nach dem Schema (VI), mit den Konzentrationen μ_1 und μ_2 zusammengesetzte Ketten gegeneinander, wodurch also eine Kette z. B. nach dem Schema

(VII) $$\underset{T_1}{Hg}, \underset{T_1}{Hg_2Cl_2}, \underset{T_2}{HCl\mu_1}, \underset{T_2}{Hg_2Cl_2}, \underset{T_2}{Hg}, \underset{T_2}{Hg_2Cl_2}, \underset{T_2}{HCl\mu_2}, \underset{T_1}{Hg_2Cl_2}, \underset{T_1}{Hg}$$

entsteht, so heben sich die von der Konzentration unabhängigen Glieder heraus, und wir erhalten einfach die elektromotorische Kraft dieser Kombination zu

(17) $$E_{VII} = 0{\cdot}860(T_1 - T_2) ln \frac{\mu_1}{\mu_2} \times 10^{-4} \text{ Volt},$$

also in lauter bekannten Grössen ausgedrückt.

Dies Resultat lässt sich übrigens auch direkt ableiten, wenn wir die Arbeit berechnen, um die Elektrizitätsmenge + 1 durch die Kette zu transportieren. Dieselbe besteht bei der Kombination VII z. B. darin, dass bei der Temperatur T_1 die mit der Elektrizitätsmenge 1 verbundene Quantität Chlor aus dem μ_1 unter den μ_2 entsprechenden Druck gelangt, während gleichzeitig bei der Temperatur T_2 dieselbe Menge umgekehrt aus dem μ_2 unter den μ_1 entsprechenden Druck gebracht wird. Die Differenz dieser Arbeiten, welche sich nach den Entwicklungen von S. 137 unmittelbar ergiebt, liefert dann sofort den Ausdruck (17).

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass in der gleichen Weise auch die bei Anwendung von Elektroden erster Gattung, also z. B. nach dem Schema

$$\underset{T_1}{Ag}, \underset{T_2}{AgNO_3\mu}, Ag$$

kombinierten Elemente zu behandeln sind; ich habe die Entwicklungen für die Elektroden zweiter Gattung durchgeführt, weil sämtliche Messungen mit diesen angestellt wurden, als deren Metall natürlich wieder Quecksilber gewählt wurde.

Hierzu diente der in Fig. 3 in $\frac{1}{4}$ natürlicher Grösse gezeichnete Apparat, welcher den zu untersuchenden Elektrolyten enthielt, und dessen Vertikalröhren durch Eintauchen in grosse Wasserbäder auf die gewünschten Temperaturen gebracht und längere Zeit darauf erhalten wurden, um die an den Elektroden auftretenden Schwankungen möglichst durch in regelmässigen Zeitintervallen angestellte Messungen der elektromotorischen Kraft zu eliminieren. Dieser Apparat realisiert also die Kombination VI; natürlich wurden immer gleichzeitig mehrere Apparate, mit dem gleichen Elektrolyten, aber in verschiedenen Konzentrationen beschickt, der Messung unterworfen; denn die Änderung der elektromotorischen Kraft dieser Ketten mit der Konzentration ist es ja, welche Gleichung (17) zu berechnen gestattet. In den folgenden Tabellen befinden sich die mit dem darüberstehenden Elektrolyten erhaltenen Resultate; μ bedeutet die Konzentration, t_2 und t_1 die Temperaturen der beiden Elektroden des Apparats Fig. 3 in Celsiusgraden. Zur Prüfung der Formel (17) sind immer je zwei bei dem gleichen Temperaturintervall angestellte Messungen in der Weise kombiniert, dass die Differenz der elektromotorischen Kräfte $E_2 - E_1$ durch $(t_2 - t_1) ln \frac{\mu_1}{\mu_2}$ dividiert wurde, wo $t_2 - t_1$ das gemeinschaftliche Temperaturintervall ($= T_2 - T_1$) und μ_1 und μ_2 die zu E_1 und E_2 zugehörigen Konzentrationen bedeuten. Wenn die hier gegebene Theorie richtig ist, so müssen wir laut Gleichung (17) so zur elektrolytischen Gaskonstante $0{\cdot}860 \times 10^{-4}$ gelangen.

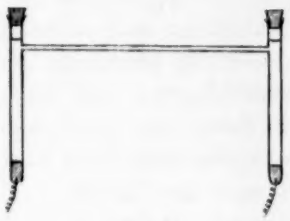


Fig. 3.

Der Strom floss in der Lösung stets von der kälteren zur wärmeren Elektrode; wir haben hieraus zu schliessen, dass die elektrolytische Lösungstension der Hg-Elektroden mit der Temperatur steigt. Dies Resultat stimmt sehr gut mit unseren Anschauungen, da ja die Dampfspannungen stets und die Löslichkeit in der Regel mit der Temperatur zunimmt.

Tab. VII.

Chlorwasserstoff.

Depolarisator: Hg_2Cl_2

			$\frac{E_2 - E_1}{(t_2 - t_1) ln \frac{\mu_1}{\mu_2}}$
$\mu_1 = 0{\cdot}2$		$E_1 = 0{\cdot}0104$	
	$t_2 - t_1 = 30 - 0°$		$1{\cdot}3 \times 10^{-4}$
$\mu_2 = 0{\cdot}1$		$E_2 = 0{\cdot}0132$	

Depolarisator: Hg_2Cl_2			$\frac{E_2 - E_1}{(t_2 - t_1) ln \frac{\mu_1}{\mu_2}}$
$\mu_1 = 0{\cdot}2$	$t_2 - t_1 = 22 - 8^0$	$E_1 = 0{\cdot}0050$	$0{\cdot}83 \times 10^{-4}$
$\mu_2 = 0{\cdot}01$		$E_2 = 0{\cdot}0085$	
$\mu_1 = 0{\cdot}1$	$t_2 - t_1 = 30 - 0^0$	$E_1 = 0{\cdot}0132$	$0{\cdot}69 \times 10^{-4}$
$\mu_2 = 0{\cdot}01$		$E_2 = 0{\cdot}0179$	
$\mu_1 = 0{\cdot}1$	$t_2 - t_1 = 24 - 5^0$	$E_1 = 0{\cdot}0082$	$0{\cdot}76 \times 10^{-4}$
$\mu_2 = 0{\cdot}01$		$E_2 = 0{\cdot}0115$	
			Mittel: $0{\cdot}89 \times 10^{-4}$

Tab. VIII.

Natron.

Depolarisator: HgO			$\frac{E_2 - E_1}{(t_2 - t_1) ln \frac{\mu_1}{\mu_2}}$
$\mu_1 = 0{\cdot}24$	$t_2 - t_1 = 37 - 0^0$	$E_1 = 0{\cdot}0154$	$0{\cdot}91 \times 10^{-4}$
$\mu_2 = 0{\cdot}06$		$E_2 = 0{\cdot}0192$	
$\mu_1 = 0{\cdot}24$	$t_2 - t_1 = 22 - 5^0$	$E_1 = 0{\cdot}0072$	$0{\cdot}58 \times 10^{-4}$
$\mu_2 = 0{\cdot}015$		$E_2 = 0{\cdot}0099$	
$\mu_1 = 0{\cdot}06$	$t_2 - t_1 = 37 - 0^0$	$E_1 = 0{\cdot}0192$	$0{\cdot}60 \times 10^{-4}$
$\mu_2 = 0{\cdot}015$		$E_2 = 0{\cdot}0223$	
			Mittel: $0{\cdot}70 \times 10^{-4}$

Tab. IX.

Chlorlithium.

Depolarisator: Hg_2Cl_2			$\frac{E_2 - E_1}{(t_2 - t_1) ln \frac{\mu_1}{\mu_2}}$
$\mu_1 = 0{\cdot}1$	$t_2 - t_1 = 30 - 0^0$	$E_1 = 0{\cdot}0195$	$0{\cdot}86 \times 10^{-4}$
$\mu_2 = 0{\cdot}01$		$E_2 = 0{\cdot}0254$	
$\mu_1 = 0{\cdot}1$	$t_2 - t_1 = 22 - 8^0$	$E_1 = 0{\cdot}0094$	$0{\cdot}99 \times 10^{-4}$
$\mu_2 = 0{\cdot}01$		$E_2 = 0{\cdot}0126$	
			Mittel: $0{\cdot}92 \times 10^{-4}$

Aus diesen Zahlen ergiebt sich zunächst unzweifelhaft, dass im Sinne der Theorie die thermoelektrische Kraft dieser Ketten mit der Verdünnung zunimmt. Aber auch quantitativ ist die Grösse dieser Zunahme so

gut, wie nur möglich, mit den Formeln im Einklang. Die letzte Stelle der in den Tabellen verzeichneten elektromotorischen Kräfte ist gänzlich unsicher; wenn auch jede einzelne Zahl das Mittel aus zahlreichen Messungen ist, so waren die zufälligen Schwankungen der Elektroden doch zu gross, um die gesuchte Grösse bis auf $\frac{1}{10000}$ Volt bestimmen zu können. Dementsprechend muss die Konstanz des Ausdrucks $\frac{E_2 - E_1}{(t_2 - t_1) ln \frac{\mu_1}{\mu_2}}$ als eine den Umständen nach befriedigende angesehen werden, besonders wenn man erwägt, dass so verschiedene Körper, wie HCl, $NaOH$, $LiCl$ untersucht wurden; das Generalmittel $0{\cdot}84 \times 10^{-4}$ kommt sogar der elektrolytischen Gaskonstante $0{\cdot}86 \times 10^{-4}$ sehr nahe, und nähert sich ihr noch mehr, wenn man sich erinnert, dass, wie schon mehrfach erwähnt, wegen der nicht vollständigen Dissociation $ln \frac{\mu_1}{\mu_2}$ um etwa 3% bis 4% zu verkleinern ist, wodurch der experimentell gefundene Mittelwert sich auf $0{\cdot}87 \times 10^{-4}$ erhöht.

Auch einige am Chlorkalium und Chlornatrium angestellte Messungen lehrten wenigstens das eine deutlich, dass die thermoelektrische Kraft mit der Verdünnung zunahm, doch waren die Unsicherheiten der Messungen wegen Inkonstanz der Elektroden zu gross, um diese Zunahme quantitativ verfolgen zu können. Die Werte für $\frac{E_2 - E_1}{(t_2 - t_1)\ ln \frac{\mu_1}{\mu_2}}$ schwankten in ganz regelloser Weise von 0·4 bis $1{\cdot}4 \times 10^{-4}$. Für E seien daher nur folgende Zahlen angeführt:

Tab. X.

$NaCl$	$\mu = 0{\cdot}1$; $t_2 - t_1 = 30 - 0°$;	$E = 0{\cdot}0126$
„	„ $t_2 - t_1 = 25 - 5°$;	$E = 0{\cdot}0075$
KCl	$\mu = 0{\cdot}1$; $t_2 - t_1 = 30 - 0°$;	$E = 0{\cdot}021$
„	„ $t_2 - t_1 = 22 - 8°$;	$E = 0{\cdot}0094$

Als Depolarisator diente Hg_2Cl_2.

Nachdem es sich so als möglich herausgestellt hat, die elektromotorische Kraft einer Thermokette, wenigstens in einem besonders einfachen Falle, aus den Gasgesetzen abzuleiten, sind wir in die Lage versetzt, uns an diesem Falle bis ins einzelne Klarheit darüber zu verschaffen, in welcher Weise die thermische Energie sich in elektrische umsetzt. Es bietet durchaus keine Schwierigkeiten, die Theorie dieser Thermoketten dahin zu erweitern, dass man auch die Peltier- bezw. Thomson-Effekte aus

den Gasgesetzen herleitet und die gegenseitigen Beziehungen zwischen den Phänomenen der Thermoelektrizität wenigstens für einige Fälle darlegt. Hiermit wird dann gleichzeitig ein Prüfstein für die bisherigen Theorien der Thermoelektrizität gewonnen, die, wenn auch für metallische Leiter aufgestellt, so doch auch auf obige Ketten teilweise Anwendung erfahren müssen. Am andern Orte hoffe ich darauf zurückzukommen.

Über aus umkehrbaren Elektroden erster Gattung kombinierte elektrolytische Thermoelemente liegen Beobachtungen von Wild, Lindig, Pacinotti, Bouty und besonders von Herrn Ebeling[1]) und neuerdings von Herrn Brander[2]) vor, die sämtlich Zink in Zink-, oder Kupfer in Kupfersalzen betreffen. Bei einer Berechnung derselben ist zu beachten, dass wegen der Zweiwertigkeit dieser Metalle der Druck in einem Raume, welcher die an letztere gebundene Elektrizitätsmenge 1 enthält, nur die Hälfte von dem beträgt, welcher im gleichen Raume vorhanden wäre, wenn diese Metalle durch einwertige ersetzt werden. Übrigens wird die Behandlung dieser Ketten dadurch erschwert, dass die Salze jener Metalle selbst in sehr verdünnten Lösungen weit entfernt sind, sich im Zustande von idealen Elektrolyten zu befinden.

Was nun schliesslich die Wirkungsweise der elektrolytischen Thermoketten anlangt, so mögen folgende Vergleiche dieselbe veranschaulichen. Bei den nach Schema (V) und (VII) kombinierten Elementen durchläuft der gelöste Körper einen Kreisprozess; so gelangt bei der nach Schema (VII) zusammengesetzten Kette das Chlor zunächst auf einem hier noch nicht näher erörterten Wege aus dem Druck $a\mu_1 T_1$ und der Temperatur T_1 unter den Druck $a\mu_1 T_2$ und die Temperatur T_2; sodann wird es isotherm von dem Druck $a\mu_1 T_2$ auf denjenigen $a\mu_2 T_2$ gebracht, gelangt hierauf auf demselben Wege, wie vorhin, bezüglich Druck und Temperatur bezw. von $a\mu_2 T_2$ auf $a\mu_2 T_1$ und von T_2 auf T_1, um dann schliesslich isotherm zum Druck $a\mu_1 T_1$ und somit zum Anfangszustande zurückzukehren. Bei diesem Kreisprozess wird nun in Gestalt elektrischer eine gewisse äussere Arbeit geleistet; es leuchtet so ein, dass diese Elemente in ihrer Wirksamkeit mit den Gas-(Heisluft-)maschinen zu vergleichen sind, und wie bei diesen Maschinen es gleichgültig ist, was für ein ideales Gas man dem Kreisprozesse unterwirft, so war die elektromotorische Kraft jener Ketten davon unabhängig, mit welchem idealen Elektrolyten man sie beschickte.

Was ferner die nach dem Schema (VI) kombinierten Elemente an-

[1]) Ebeling: Wied. Ann. **31**, 530. 1887.
[2]) Brander: Akad. Abhandl. Helsingfors 1888.

langt, so liegt auch hier der Vergleich auf der Hand. Indem die Temperaturdifferenz der Elektroden eine Verschiedenheit der Lösungstensionen zur Folge hat, wird das Anion aus der einen Elektrode in die Lösung hineingetrieben, während es an der andern sich niederschlägt; auf diese Weise kommt eine zur mechanischen Arbeit verwendbare Elektrizitätsbewegung zu stande, ganz ebenso, wie der Kolben einer Dampfmaschine durch die Spannungsdifferenz getrieben wird, welche zwischen dem mit warmen und dem mit kalten Wasser in Berührung befindlichen Dampfe besteht.

12. Über galvanische Elemente.

Durch Kombination zweier verschiedenartiger umkehrbarer Elektroden erhält man ein galvanisches Element; wir werden demnach zwei wesentlich verschiedene Arten galvanischer Elemente erhalten, je nachdem dieselben nämlich mit Anwendung umkehrbarer Elektroden derselben oder verschiedener Gattungen kombiniert sind.

Zum ersten Typus umkehrbarer Elemente (welche also auf den Anfangszustand zurückkehren, wenn man einmal eine Elektrizitätsmenge in der einen, hierauf dieselbe Elektrizitätsmenge in der entgegengesetzten Richtung hindurchschickt) gehören das Clarksche Normalelement, sowie das Helmholtzsche Calomelelement. Bezeichnet p und p' den Druck des Kations und Anions in der Lösung des Elementes, P und P' die dazu gehörige positive bezw. negative elektrolytische Lösungstension, so lässt sich die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes durch einen Ausdruck von der Form

$$E = \frac{p_0}{w} ln \frac{P}{p} + \frac{p_0}{w'} ln \frac{P'}{p'} + A \tag{18}$$

darstellen, wo w und w' die Wertigkeiten des Kations und Anions bedeuten (für $Ag = 1$, $Cu = 2$, $Cl = 1$, $SO_4 = 2$ etc.). Das Zusatzglied A soll einer etwaigen elektromotorischen Wirksamkeit der Berührungsfläche der beiden Elektrodenmetalle Rechnung tragen. Wahrscheinlich ist dieselbe Null oder wenigstens sehr klein, wie es von Herrn G. Wiedemann[1]) schon vor längerer Zeit und auch neuerdings mehrfach angenommen worden ist.

Bekanntlich fliesst bei den vorher erwähnten Elementen der Strom im Element vom Zink zum Quecksilber, welches auch die Konzentration der Lösung sei. Gleichung (18) lehrt uns, dass man dadurch, dass man p und p' genügend klein macht, E unter allen Umständen einen posi-

[1]) G. Wiedemann: Elektrizität l. c.

tiven Wert verschaffen kann, dass also in allen Elementen des ersten Typus bei hinreichend kleinen Konzentrationen der Strom die oben bezeichnete Richtung, nämlich von der Elektrode mit positiver zu der mit negativer Tension haben muss. Diese Folgerung ist demnach mit der Erfahrung in Übereinstimmung. Ja man kann sogar durch sehr weitgehende Verkleinerung von p und p', d. h. durch sehr grosse Verdünnung der Lösung dem Elemente eine beliebig grosse elektromotorische Kraft verleihen. Thatsächlich beobachtete auch Herr A. Wright,[1]) dass die elektromotorische Kraft des Clark-Elementes um so grösser, je verdünnter die Zinkvitriollösung ist, und Herr v. Helmholtz hat durch seine Untersuchungen am Calomelelement nachgewiesen, dass durch Verdünnung der Zinkchloridlösung die Kraft des Elementes beliebig gesteigert werden kann.

Im letzteren Elemente ist $w = 2$ und $w' = 1$; bezeichnet p den Druck der Zinkionen, so beträgt derjenige des Chlors $2p$, und in verdünnten Lösungen ist derselbe der Konzentration μ proportional. Führen wir dies in Gleichung (18) ein, so erhalten wir für die elektromotorische Kraft des Calomelelementes

$$E = \frac{p_0}{2} ln \frac{P}{p} + p_0 ln \frac{P'}{2p} + A.$$

Schalten wir zwei derartige Elemente mit den Konzentrationen μ_1 und μ_2 gegeneinander, so wird die elektromotorische Kraft dieses Systems einfach

$$E_1 - E_2 = \frac{3}{2} p_0 ln \frac{\mu_2}{\mu_1}$$

und wird so der Berechnung im absoluten Mass aus den Gasgesetzen zugänglich.

Bekanntlich ist die gleiche Grösse mittelst eines thermodynamischen Kreisprozesses von Herrn v. Helmholtz[2]) berechnet worden; vergleicht man seine für verdünnte Lösungen vereinfachte Formel mit der obigen, so gelangt man natürlich wiederum zur van't Hoffschen Dampfdruckformel, welche hier, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, in der Form

$$\frac{\pi_0 - \pi}{\pi_0} = 3 \frac{\nu_1}{\nu_2}$$

erscheint; dies rührt daher, dass eine Zinkchloridmolekel in verdünnter Lösung in die drei Jonen Zn, Cl, Cl zerfällt. Da Herr v. Helmholtz seine Formel an der Erfahrung sehr gut bestätigt gefunden hat, so ergiebt sich, dass auch hier unsere Betrachtungen zu richtigen Resultaten führen.

[1]) Wiedemann: Elektrizität 4, II. 1261. 1885.

[2]) v. Helmholtz, Berl. Sitzungsber. v. 2. Februar und 27. Juli 1882.

Ganz anders verhalten sich die nach dem zweiten Typus kombinierten Elemente, welche durch zwei Elektroden derselben Gattung gebildet werden. Hier sind sofort zwei Unterarten zu unterscheiden, je nachdem die Elektroden der ersten oder der zweiten Gattung angehören. Von der zweiten Unterart ist, soviel mir bekannt, kein Element in Gebrauch gekommen; ich habe ein derartiges nach dem Schema

(VIII) $$Hg,\ Hg_2Cl_2,\ HCl,\ AgCl,\ Ag$$

kombiniert; wenn wir die Lösungstension, welche den beiden Elektroden bezüglich des Anions Cl zukommt, mit P_1' und P_2' bezeichnen, so beträgt die elektromotorische Kraft des Schemas (VIII)

$$E_{VIII} = p_0 \ln \frac{P_2'}{P_1'} + A,$$

indem der Partialdruck des Chlors sich heraushebt; E_{VIII} ist somit von der Konzentration unabhängig. Die Kraft dieses Elementes war sehr klein; die eben gezogene Folgerung der Theorie fand ich bestätigt.

Die Elemente der ersten Unterart, zwei Metalle in ihren Lösungen, haben ihren klassischen Vertreter im Daniellelement gefunden, in welchem Zink und Kupfer in ihren Sulfaten als Elektroden der ersten Gattung fungieren. Es sei hier kurz die Theorie dieses Elementes soweit gegeben, als sie sich an der Erfahrung hat prüfen lassen.

Es sollen P_1 und P_2 die elektrolytischen Lösungstensionen des Zinks und Kupfers bezeichnen, und p_1 und p_2 den Druck der Jonen dieser Metalle in den beiden Sulfatlösungen. Ausser einer etwaigen Potentialdifferenz der beiden Metalle gegeneinander, welche an der Berührungsfläche derselben ihren Sitz hat und wieder mit A bezeichnet werden möge, haben wir an den drei Berührungsflächen der beiden Elektroden mit den Lösungen und der beiden Lösungen miteinander drei wirksame elektromotorische Kräfte anzusetzen. Die letztere ergiebt sich, wenigstens annähernd, leicht in folgender Weise. Zink- und Kupferionen wandern sehr nahe gleich schnell, und ausserdem sind die Sulfate der beiden Metalle im sehr nahe gleichen Dissociationszustande, was beides daraus folgt, dass nach Herrn Kohlrauschs Messungen[1]) äquivalente Lösungen sehr nahe gleiches Leitungsvermögen besitzen. Unter diesen Umständen können wir zur Berechnung der zwischen zwei Lösungen dieser Salze herrschenden Potentialdifferenz Gleichung (1) benutzen, d. h. bei der Berechnung so verfahren, als ob wir an Stelle des Systems $p_1 ZnSO_4 | p_2 CuSO_4$ ein System $p_1 CuSO_4 | p_2 CuSO_4$ oder $p_1 ZnSO_4 | p_2 ZnSO_4$ hätten, wo natürlich p_1 und

[1]) F. Kohlrausch: l. c. 196. 1885.

p_2 nicht nur, wie oben erwähnt, den Druck der *Zn*- resp. *Cu*-Jonen, sondern auch gleichzeitig den der SO_4-Jonen in den beiden Lösungen bezeichnet. Dass diese Berechnungsweise erlaubt ist, lehrt nicht allein die Theorie, es bestätigt dies auch sehr deutlich folgender, von Wright und Thompson[1]) angegebener Versuch: die Potentialdifferenz zwischen zwei in Zinkvitriol von verschiedener Konzentration eingesenkten Zinkplatten war gleich, ob die Lösungen sich direkt mischten oder durch Kupfersulfatlösungen von gleicher Stärke verbunden waren.

Indem wir die beiden an den Grenzflächen der Elektroden wirkenden elektromotorischen Kräfte nach Gleichung (6) einführen, dabei aber beachten, dass wegen der Zweiwertigkeit des Zinks und Kupfers der Faktor $\frac{1}{2}$ eintritt, finden wir die Klemmspannung eines Daniellelementes zu

$$E = \frac{p_0}{2}\left(ln\frac{P_1 p_2}{P_2 p_1} + \frac{u-v}{u+v} ln\frac{p_1}{p_2}\right) + A. \tag{19}$$

u bedeutet die gemeinsame Beweglichkeit der *Cu*- und *Zn*-Jonen, v diejenige des gemeinsamen Jons SO_4 der beiden Lösungen.

Wenn $p_2 = p_1 = p$, d. h. die beiden Lösungen gleichmolekular gemacht werden, fällt aus Gleichung (19) p heraus, d. h. es wird E von der für beide Lösungen gleichen Konzentration unabhängig. In der That fanden die Herren Wright und Thompson,[2]) dass die elektromotorische Kraft der Daniellschen Kette bei Lösungen von gleichem Molekulargehalt an Salz mit der Konzentration sich nicht ändern. Und später beobachtete Herr Wright[3]) allein, dass, wenn bei Lösungen von Zink- und Kupfersulfat, je von gleichem spezifischen Gewicht, sich dieses von 1·0065 bis 1·175 ändert, dann die Variation der elektromotorischen Kraft des *Zn*-*Cu*-Elementes nur $\pm 0{\cdot}001$ beträgt. Da Lösungen dieser beiden Salze gleichmolekular sind, wenn sie gleiche Dichte besitzen, so bietet jene Beobachtung eine äusserst genaue Bestätigung der theoretischen Schlussfolge.

Bekanntlich bildet bei allen Konzentrationsverhältnissen der Lösungen *Zn* stets den negativen Pol der Kette; wir haben demnach diesem Metall eine viel grössere Lösungstension zuzuschreiben, als dem Kupfer. Vergrössern wir nun in Gleichung (19) p_1, so wird E kleiner; vergrössern wir p_2, so nimmt es zu. Denn das von der Konzentration abhängige Glied hat die Form:

$$p_0 \frac{v}{u+v} ln\frac{p_2}{p_1}.$$

[1]) Wiedemann: Elektrizität 4, II. 1255. 1885.
[2]) Wiedemann: l. c.
[3]) Wiedemann: l. c. 1258. 1885.

Es muss hiernach die elektromotorische Kraft der Daniellschen Kette abnehmen, wenn man die Zinklösung, und zunehmen, wenn man die Kupferlösung konzentrierter macht. Auch dies Resultat haben Wright und Thompson, sowie Wright allein[1]) erhalten; auch hier bewährt sich unsere Betrachtungsweise auf das schlagendste.

Suchen wir schliesslich noch die Wirkungsweise der galvanischen Elemente durch einen Vergleich zu veranschaulichen, so dürfte folgende Maschine ein genähertes Bild davon geben. In einem Reservoir befinde sich flüssige Kohlensäure, in einem zweiten eine dieselbe lebhaft absorbierende Substanz, z. B. Ätzkalk, und dazwischen eine Cylinder- und Kolbenvorrichtung, um die Druckdifferenzen in Arbeit umzusetzen. Die Maschine arbeitet so lange, bis alle Kohlensäure sich verflüchtigt hat, gerade wie ein Daniellelement bis zum Verbrauch des Zinks wirksam ist.

Ausgehend von den Anschauungen, wie sie sich über die Natur einer Lösung und der elektrolytischen Leitung nach den Arbeiten von Hittorf, Clausius, Kohlrausch und in neuerer Zeit vornehmlich von van't Hoff, Ostwald und Arrhenius herausgebildet haben, ist im Vorangehenden versucht worden, die elektromotorische Wirksamkeit der Kombinationen von Metallen und Elektrolyten unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen und die Beziehungen zu den Gasgesetzen und den Jonenbeweglichkeiten in ihren allgemeinen Zügen darzulegen. Während wir so auf einfachen Wegen zur Lösung einiger Probleme gelangt sind, sind uns gleichzeitig neue entgegengetreten, die zur weiteren Durchforschung dieser Gebiete auffordern.

Vielfach hat noch das Experiment die hier gegebenen Formeln eingehender zu prüfen, als es bisher die Verschiedenartigkeit des Stoffes mir erlaubt hat; sodann wird die Theorie der Flüssigkeitsketten weiter auszubilden sein, weil man an der Hand derselben sich auf Fragen, wie die, warum zwischen einzelnen Lösungen eine Spannungsreihe existiert, andere hingegen bei ihrer Nebeneinanderschaltung einen Strom liefern, eine eingehende und anschauliche Antwort wird erteilen können; auch die Diskrepanz zwischen Rechnung und Versuch, die wir — die einzige, welche uns aufstiess — bei den Flüssigkeitsketten fanden, so geringfügig als nur nach wenigen Prozenten zählend sie auch in Anbetracht der Verschiedenartigkeit der durch Gleichung (4) verknüpften Gebiete der Physik ist, bedarf einer weiteren Erklärung. Schliesslich werden wir uns, wenn es gelingen sollte, die elektrolytischen Lösungstensionen, d. h. die Druck-

[1]) l. c. 1255 und 1259.

grössen, welche die umkehrbaren Elektroden charakterisieren, im absoluten Masse zu ermitteln, einen wesentlichen Fortschritt in der Beantwortung der Fragen versprechen dürfen, die seit Voltas Zeiten die Physiker beschäftigen.

Zum Schlusse dieser Arbeit erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Chef, Herrn Professor W. Ostwald, für die vielfache Anregung bei Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch meinem verehrten Kollegen, Herrn Dr. J. Wagner, bin ich für die freundliche Überlassung titrierter Lösungen grossen Dank schuldig.

Leipzig, Zweites (physikalisch-)chemisches Laboratorium, Mai 1889.

Über absolute Geschwindigkeit der Jonen.

Von

C. L. Weber.

F. Kohlrausch hat bekanntlich vor zehn Jahren zum ersten Mal die absolute Geschwindigkeit berechnet, mit welcher sich die Jonen unter dem Einflusse elektrischer Kräfte bewegen[1]). Diese Rechnung stützt sich auf die Kenntnis der molekularen Leitungsvermögen und der Überführungszahlen. Nachdem neuerdings darauf hingewiesen wurde, dass sehr wahrscheinlich dieselben Geschwindigkeiten auch für die Diffusion von Salzlösungen massgebend sind[2]), scheint es mir von Interesse, eine Überlegung mitzuteilen, durch die man auf einem anderen Wege zur Kenntnis dieser Geschwindigkeiten geführt wird. Und ich halte die kurze Mitteilung derselben auch dann noch für gerechtfertigt, nachdem ich mich überzeugt habe, dass die praktische Beschreitung dieses Weges auf Schwierigkeiten stösst, die, wenigstens zunächst, nur in einzelnen Fällen brauchbare Resultate erwarten lassen.

Es ist bekannt, dass die Vorgänge bei der Elektrolyse einer Salzlösung beeinflusst werden von der Stromdichte und von der Konzentration der Lösung. So liefert z. B. die Elektrolyse von $CuSO_4$ im Kupfervoltameter bloss für bestimmte Stromdichten Niederschläge, deren Mengen thatsächlich der Stromstärke proportional sind; bei diesen Stromdichten verläuft der elektrolytische Prozess normal; überschreitet man eine gewisse maximale Stromdichte, so treten sekundäre Prozesse auf, es wird neben dem Metall Gas abgeschieden. Magnus[3]) hat gezeigt, dass für eine bestimmte $CuSO_4$-Lösung dieser Grenzwert der Stromdichte konstant ist, später hat Hammerl diese Konstante in absolutem Mass bestimmt;[4]) aus den letzten Jahren liegen neuerdings Versuche hierüber vor von Gray.[5]) Wie jedoch dieser Grenzwert von der Konzentration abhängt, darüber

---

[1]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 199. 1879. [2]) W. Nernst, diese Zeitschr. **2**, 613. 1888. [3]) Magnus, Pogg. Ann. **102**, 23. 1857. [4]) Hammerl, Ber. d. Wien. Ak. 1883, S. 278; Exner, Rep. 1883, S. 710. [5]) Gray, Phil. Mag. 1886, (2) S. 389; 1888, (1) S. 179.

scheinen keine ausführlicheren Messungen angestellt worden zu sein.[1]) Man kann sich von der Art dieser Abhängigkeit von vornherein eine bestimmte Vorstellung machen auf Grund folgender Betrachtung.

Die vom Strome durchflossene Flüssigkeit habe die Gestalt eines Cylinders, dessen Grundflächen die Elektroden bilden. Die Stromstärke sei so gewählt, dass auf jeden qmm der Kathode die Menge m Milligramm des Kations abgeschieden wird; die Konzentration der Lösung sei bestimmt durch die in 1 cmm derselben enthaltene Menge (N-Milligramm) desselben Jons. — Betrachtet man innerhalb des Cylinders einen Würfel von der Volumeinheit, dessen Kanten parallel und senkrecht zur Stromrichtung orientiert sind, so kann man sich innerhalb dieses Würfels den gelösten Bestandteil so auf einzelne quadratische Schichten verteilt denken, dass jede solche zur Stromrichtung senkrechte Schicht $N^{2/3}$ Milligramm des Kations enthält, und dass die Anzahl dieser Schichten im ganzen Würfel $N^{1/3}$ beträgt. — Ist nun die vorhandene Stromstärke gleich dem oben betrachteten Grenzwerte, so muss man annehmen, dass alle in einer solchen Schicht befindlichen Teilchen gleichmässig an der Stromleitung teilnehmen. Die an der äussersten Seitenfläche des Würfels befindliche Schicht des einen Jons wird gleichzeitig durch diese Grenzfläche hindurchtransportiert, resp. an einer dort befindlichen Elektrode abgeschieden; sie muss im nächsten Moment vermöge der Wanderung der Jonen durch eine neue Schicht ersetzt werden. Nun ist aber die in 1 Sekunde auf 1 qmm abgeschiedene Menge: m Milligramm; da sich in einer Schicht $N^{2/3}$ Milligramm befinden, so wandert in der Sekunde durch die betrachtete Grenzfläche eine Anzahl von Schichten gleich: $m/N^{2/3}$. — Die Zahl der auf die Längeneinheit verteilten Schichten ist $N^{1/3}$; also waren alle in dem betrachteten Zeitintervall durch die Grenzfläche gewanderten Schichten vor dem Beginn desselben auf eine Strecke verteilt, deren Länge gleich ist: $m/(N^{2/3} . N^{1/3}) = m/N$; oder, jede einzelne Schicht hat den Weg m/N in der Sekunde zurückgelegt. Dies also ist die Geschwindigkeit, mit der sich ein Jon unter dem Einfluss der elektrischen Kräfte in der Stromrichtung bewegt.

$$v = m/N.$$

Dabei bezeichnet also N die Konzentration; d. h. die Anzahl der in 1 cmm enthaltenen Milligramme des Jons; m ist das Mass für den Grenzwert der Stromdichte, d. h. die bei jener Stromstärke auf 1 qmm der Elektrode in der Sekunde abgeschiedene Menge desselben Jons, ebenfalls in Milligrammen ausgedrückt. Die Dimensionen sind: $m = [M . L^{-2} . T^{-1}]$; $N =$

[1]) Vergl. Hübl, Mitteil. d. k. k. militär-geogr. Inst. Wien. 1886, S. 51.

$[M.L^{-3}]$ also $v = [L.T^{-1}]$. Man erhält also die Geschwindigkeit in Millimeter/Sekunde.

Dieses Resultat giebt erstens den Zusammenhang zwischen der Konzentration der Lösung und dem Grenzwert der Stromdichte; wenn nämlich die Geschwindigkeit der Jonen bei allen Verdünnungen die gleiche wäre, so würde die maximale Stromdichte der Konzentration proportional sein; innerhalb geringer Änderungen der Konzentration ist dies auch thatsächlich der Fall. Die erhaltene Formel gestattet nun zweitens die Geschwindigkeit der Jonen in absolutem Mass zu bestimmen, sobald es möglich ist, den Grenzwert der Stromdichte für jede Konzentration zu ermitteln.

So einfach diese Überlegungen sind, so ist doch diese Bestimmung des Grenzwertes eine schwierige und teilweise unsichere Sache. Wir wollen zusehen, wodurch sich derselbe charakterisieren lässt. Am übersichtlichsten gestalten sich die Verhältnisse, wenn man die Elektrolyse eines Metallsalzes, wie $CuSO_4$, ins Auge fasst und die Vorgänge an der Kathode beobachtet. Wird hier der Grenzwert der Stromdichte überschritten, so kann man sich vorstellen, dass von da an die Geschwindigkeit des Jons Cu nicht mehr genügt, um die in jedem Moment abgeschiedene Menge aus der Lösung zu ersetzen; da in diesem Beispiel SO_4 der rascher wandernde Bestandteil ist, so tritt zunächst in der Nähe der Kathode nur eine Änderung der Konzentration ein; nach kürzester Zeit aber finden die gegen die Anode hin verschobenen Jonen SO_4 auch in den benachbarten Schichten nicht mehr die genügende Anzahl von Cu-Teilchen vor, um sich mit ihnen zu neutralisieren; sie werden jetzt momentan frei auftreten, um alsbald mit dem Lösungswasser H_2SO_4 zu bilden; die Folge ist, dass nun diese Säure an der Stromleitung teilnimmt; neben dem Kupfer wird Wasserstoff an der Kathode abgeschieden. Diese Reihenfolge, dass zuerst die Änderung der Konzentration und damit Abnahme der Stromstärke stattfindet, dann erst das Auftreten von Wasserstoff, ist schon von Magnus beobachtet und ausdrücklich hervorgehoben worden.[1]) Magnus hat die Grenzwerte der Stromstärke bestimmt, indem er das Auftreten von Wasserstoffblasen an der Kathode mit einer Lupe beobachtete; diese Methode leidet daran, dass schon erhebliche Mengen vorhanden sein müssen, ehe man sie, auch bei starker Vergrösserung, als Blasen entdeckt. Auch die mit dem Erscheinen von Wasserstoffblasen gleichzeitig eintretende Polarisation macht sich erst beim Vorhandensein grösserer Mengen des Gases deutlich bemerkbar, und bietet, wie ich mich

[1]) Diese Reihenfolge wird auch durch die Deutung, welche Hittorf den Versuchen von Magnus beilegt, bestätigt: Hittorf, Pogg. Ann. **106**, 357. 1859.

durch Versuche überzeugt habe, ebenfalls kein zuverlässiges Mittel, um den Grenzwert der Stromstärke zu charakterisieren. Offenbar liegt es in der Natur der Sache, dass ein schroffer Übergang von der normalen Zersetzung zu der von sekundären Prozessen begleiteten überhaupt nicht eintritt; man wird, welches Kennzeichen man auch immer verwertet, die Grenze bloss dadurch festlegen können, dass man eine Stromstärke ermittelt, bei welcher der zu suchende Grenzwert um eine wahrnehmbare Grösse überschritten ist. Ein Mittel hierzu bietet die infolge der Konzentrationsänderung als erste Wirkung der überschrittenen maximalen Stromdichte auftretende Abnahme der Stromstärke. Da schon durch die normale Elektrolyse mit der Zeit eine Änderung der Konzentration hervorgerufen wird, so musste man darauf bedacht sein, bloss mit ganz kurzen Stromschlüssen zu arbeiten, und es wurde deshalb schliesslich folgendermassen verfahren. Es wurden einzelne Ströme von circa 15 Sekunden Dauer durch den Elektrolyten geschickt; jeder folgende war durch Wegnehmen von Widerstand stärker gemacht als der vorige, an einem Spiegelgalvanometer wurde Intensität und Verlauf dieser Ströme beobachtet, und nun galt der der normalen Zersetzung entsprechende Grenzwert dann als überschritten, wenn unmittelbar nach dem ersten Einspielen der Nadel ein rapider Abfall der Stromstärke beobachtet wurde. Es wurde ein aperiodisch gedämpftes Galvanometer von sehr geringer Schwingungsdauer verwendet, so dass man die so ermittelten Stromstärken als eine in den einzelnen Fällen gleich grosse Annäherung an den wahren Grenzwert betrachten kann. Zwischen den einzelnen Stromstössen wurde die Flüssigkeit in geeigneter Weise umgerührt und jedesmal nach der ersten Ermittlung des Grenzwertes eine zweite Probe mit erneuter Füllung von derselben Konzentration vorgenommen. Gewisse Unsicherheiten bleiben immerhin auch hier in einzelnen Fällen vorhanden; doch wenn dieselben auch den Betrag von etwa 10% der zu messenden einzelnen Stromstärke erreichen sollten, so verliert eine solche Ungewissheit an Bedeutung, wenn man erwägt, dass innerhalb einer Versuchsreihe bei den verschiedenen Konzentrationen desselben Salzes diese Stromstärken im Verhältnis von 1:200 sich ändern.

In Betreff der Versuchsanordnung sind noch folgende Einzelnheiten zu erwähnen. Natürlich wurden zur genaueren Stromstärkemessung innerhalb so weiter Grenzen verschiedene Nebenschlüsse desselben Spiegelgalvanometers benutzt. Als Kathode diente eine kreisförmige Messingplatte von 23·76 qmm Oberfläche; um auf der ganzen Fläche gleiche Stromdichte zu haben, war dieselbe in eine sie eng umschliessende Glasröhre eingekittet und mit derselben eben abgeschliffen. Alle vorstehenden Ränder

und Kanten sind so vermieden; rückwärts ging durch die Glasröhre die Stromzuleitung nach aussen; vor der Kathode war noch ein 1 cm langes Stück derselben Glasröhre befestigt, so dass der letzte an der Kathode befindliche Teil des Elektrolyten einen Cylinder bildete, dessen Querschnitt gleich der Kathodenfläche war. Die Anode dagegen war von etwa 30mal grösserer Oberfläche, damit sicherlich die Stromdichte dort gering war und die beobachteten Erscheinungen von dort her nicht beeinflusst sein konnten. Beide Elektroden waren mit dem Metall, dessen Salzlösung untersucht werden sollte, galvanisch überzogen; die Kathode wurde vor jedem Versuch fein poliert. Aus der beobachteten maximalen Stromstärke erhält man mit Hilfe der in Quadratmillimeter gemessenen Kathodenfläche und des elektrochemischen Äquivalentes für das betreffende Metall die pro Sekunde auf 1 qmm abgeschiedene Menge, d. h. die Grösse m. Aus der bekannten Konzentration $[N]$ ergiebt sich dann $m/N = v$.

Es erübrigt nun noch, diese Werte vergleichbar zu machen, indem man sie auf gleiche wirkende Kräfte reduziert. Zu diesem Zweck wird gleichzeitig die zwischen beiden Elektroden wirkende Potentialdifferenz gemessen und zwar mit Hilfe eines zweiten empfindlichen Galvanometers, in dessen Kreis noch 100000 Siemens-Einheiten eingeschaltet sind, und das auf Volts geaicht ist. Ist die Klemmspannung an den Elektroden $= p$ gemessen, und der Abstand derselben $= l$ bekannt, so erhält man die auf die gleiche treibende Kraft von 1 Volt pro 1 mm reduzierte Geschwindigkeit $v_0 = v \cdot l/p$.

Es wurde zuerst eine neutrale $CuSO_4$-Lösung untersucht; die Ausgangslösung war aus einer bei Zimmertemperatur gesättigten durch Verdünnen auf die Hälfte erhalten, sie ist mit $(\frac{1}{2})$ bezeichnet und enthält bei einem spezifischen Gewicht von 1·096 bei 15° 40·08 mg *Cu* in 1 ccm. Durch successives Verdünnen auf die Hälfte sind aus ihr die folgenden $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ etc. hergestellt. Die folgende Tabelle enthält für diese Lösungen die beobachteten Grenzwerte der Stromstärke in Milliontel Ampère, die daraus berechnete Grösse m, endlich die Klemmspannung in Volt und die reduzierten Geschwindigkeiten; der Elektrodenabstand war 12 mm.

I. Kupfersulfat.

Verdünnung	Amperes 10^{-6}	m Milligramm 10^{-7}	Klemmspannung Volt.	v_0 mm/Sek.
$\frac{1}{2}$	14560	2085	3·5	0·017
$\frac{1}{4}$	10920	1564	4·0	0·023
$\frac{1}{8}$	3175	455	2·1	0·024
$\frac{1}{16}$	1524	218	1·8	0·028
$\frac{1}{32}$	635	72	1·6	0·021
$\frac{1}{64}$	635	72	0·3	0·022
$\frac{1}{128}$	126	18	1·0	0·033
$\frac{1}{256}$	78·5	11	1·0	0·042

Man ersieht aus diesen Zahlen, wie innerhalb der untersuchten Konzentrationen der Grenzwert der Stromstärke sich fast um das 200fache ändert; die Zahlen für die absolute Geschwindigkeit des Jons *Cu* ändern sich im Verhältnis von 1 : 2·5. Den grösseren Verdünnungen entsprechen im allgemeinen wachsende Geschwindigkeiten; doch ist die Regelmässigkeit nicht vollständig. Dies liegt an der Unsicherheit in der Bestimmung des Grenzwertes der Stromstärke. Bei mehreren Salzlösungen zeigte sich diese Unsicherheit so stark, dass überhaupt keine übereinstimmenden Resultate erhalten werden konnten. Dies wurde beobachtet bei Zinksulfat, Nickelsulfat, Kupfernitrat, Kupferacetat; hier erschien der Übergang von der normalen Zersetzung zu der von sekundären Vorgängen begleiteten in dem Masse verwischt, dass es unmöglich war, die Grenzwerte der Stromstärke in Zahlen festzustellen. Ein einfacheres Verhalten ergab sich noch für Cadmiumsulfat und Zinknitrat, für welche die gewonnenen Resultate in der nächsten Tabelle folgen. Die angegebenen Verdünnungen beziehen sich auf eine Normallösung, welche das in Grammen ausgedrückte Molekulargewicht des wasserfreien Salzes in einem Liter enthält.

II. Cadmiumsulfat.

Verdünnung	Ampere 10^{-6}	Klemmspannung Volt.	v_0 mm/Sek.
$^1/_{10}$	6385	2·7	0·023
$^1/_{25}$	1952	1·7	0·029
$^1/_{50}$	820	1·6	0·026
$^1/_{100}$	429	1·2	0·036
$^1/_{200}$	151	0·67	0·045
$^1/_{400}$	67	0·52	0·051

III. Zinknitrat.

Verdünnung	Ampere 10^{-6}	Klemmspannung Volt.	v_0 mm/Sek.
$^1/_5$	29020	3·5	0·091
$^1/_{10}$	23220	5·0	0·111
$^1/_{25}$	2930	1·8	0·095
$^1/_{50}$	995	1·5	0·077
$^1/_{100}$	586	1·7	0·084
$^1/_{200}$	107	1·0	0·051
$^1/_{400}$	53	0·97	0·052
$^1/_{800}$	23	0·86	0·051

Wie beim $CuSO_4$, so bemerkt man auch beim $CdSO_4$ eine Zunahme der Geschwindigkeit mit wachsender Verdünnung; bei letzterem sogar mit grösserer Regelmässigkeit; merkwürdigerweise findet allerdings bei ZnN_2O_6 der umgekehrte Fall statt. Diese letztere Erscheinung, sowie die Thatsache, dass bei den anderen untersuchten Lösungen die Bestimmung der Grenzwerte der Stromdichte überhaupt scheiterte, raubt allerdings dem beschriebenen Verfahren den Charakter einer Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Jonen, und lässt es fraglich erscheinen, ob die zu Grunde gelegte Vorstellung von den Vorgängen bei der Elektrolyse in allen Fällen den thatsächlichen Verhältnissen vollständig entspricht.

Dass sie eine erhebliche Annäherung an die Wirklichkeit vorstellt,

mag daraus gefolgert werden, dass die Grössenordnung der berechneten Geschwindigkeiten vollständig mit den von F. Kohlrausch gegebenen übereinstimmt. Dass gerade die kleinsten der von mir für v_0 erhaltenen Werte sich auch zahlenmässig denen von Kohlrausch annähern, ist wohl mehr Zufall.[1]) Nachdem über diejenigen Grenzfälle der Elektrolyse, bei welchen die normale Zersetzung aufhört, bisher fast gar nichts bekannt ist, scheint mir der vorliegende Versuch, auch auf solche Vorgänge einfache Betrachtungen anzuwenden, nicht ohne Wert zu sein.

[1]) Nämlich $Cu = 0{\cdot}017$; $Zn = 0{\cdot}051$; nach Kohlrausch ist Cu (in Verbindung mit Schwefelsäure) $= 0{\cdot}013$; $^1/_2 Zn$ (in Verbindung mit einwertigen Säuren) $= 0{\cdot}022$.

München, Juni 1889.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts von in Wasser löslichen Salzen.

Von

J. W. Retgers.

II.

In einer vorigen Abhandlung in dieser Zeitschrift[1]) habe ich gezeigt, wie es möglich ist, durch Anwendung der Methode des Schwebens in einer schweren Flüssigkeit das spezifische Gewicht von in Wasser löslichen Salzen fast bis in die dritte Dezimale genau zu bestimmen.

Leider stellt uns die dabei benutzte Flüssigkeit, das Jodmethylen, eine Schranke durch ihr eigenes spezifisches Gewicht 3·3, so dass wir das spezifische Gewicht von vielen Salzen, wie z. B. die meisten Salze der schweren Metalle, nicht auf diese Weise bestimmen können.

Es liegt jedoch nahe, das Prinzip des Schwebens in einer schweren Flüssigkeit auch auf spezifisch schwere Körper anzuwenden, indem man sie einfach an einem leichten Körper befestigt, so dass man die Verbindung der beiden Körper in der schweren Flüssigkeit zum Schweben bringen kann. Hat man die absoluten Gewichte der beiden Körper und die spezifischen Gewichte des leichten Körpers und der Kombination von beiden bestimmt, so lässt sich durch eine einfache Berechnung das spezifische Gewicht des schweren Körpers finden.

Es ist dies Prinzip, so viel mir bekannt, das erstemal von Rosenbusch (Mikroskopische Physiographie der Mineralien, S. 225, 1885) angegeben worden, welcher vorschlug, aus Wachs eine kleine Kugel zu formen und daran das schwere Mineralkorn zu kleben und das spezifische Gewicht in Thouletscher Flüssigkeit zu bestimmen.

Die Idee lag nahe, dies auch bei Salzen zu versuchen, welche in Wasser löslich sind. Allerdings ist hier das Gemisch von Jodmethylen und Benzol resp. Xylol nicht zu benutzen, da die flüssigen Kohlenwasserstoffe bekanntlich lösend auf das Wachs einwirken würden, andererseits ist keine

---

[1]) **3**, 289. 1889.

der schweren wässerigen Lösungen brauchbar, weil diese den Salzkrystall selbst lösen würden.

Man kann jedoch das letztere Übel ganz umgehen, wenn man den Krystall vor der Einwirkung des Lösungsmittels schützt, indem man ihn ganz in Wachs einhüllt.

Vorläufige Versuche haben mir jedoch bewiesen, dass man auf diese Weise keine zuverlässigen Resultate bekommt, weil es nicht möglich ist, das Salz so genau mit Wachs zu umhüllen, dass keine geringen Luftbläschen zwischen beiden bleiben, welche natürlich einen höchst störenden Einfluss auf das zu findende spezifische Gewicht des Salzes ausüben.

Versuche, die Salzkörner in geschmolzenes Wachs einzutragen und so die zurückbleibende Luftschicht zu vermeiden, zeigten, dass leider das spezifische Gewicht des Wachses vor und nach dem Umschmelzen nicht genau dasselbe blieb. Überhaupt ist Wachs ein zu derartigen Experimenten ungeeignetes Material, weil es sehr leicht durch Kneten sein spezifisches Gewicht um mehrere Einheiten der dritten Dezimale ändert.[1]) Weiter ist Wachs spezifisch leichter als Wasser, weshalb also das spezifische Gewicht nicht mittelst Schweben in einer schweren Lösung, und auch nicht gut bis in die dritte Dezimale genau zu bestimmen ist.

Es mag deshalb als wesentlicher Fortschritt betont werden, dass Streng[2]) das Wachs durch ein mehr stabiles Material, nämlich Glas, ersetzte. Er benutzte eine kleine Glasröhre, worein das Mineralkorn gelegt wurde. Damit das Röhrchen in der schweren Flüssigkeit stets aufrecht schwimmen könnte, wurde durch drei als Füsschen eingeschmolzene Platindrähte der Schwerpunkt weit nach unten verlegt.

Obwohl das Material hier bedeutend besser ist, als das früher vorgeschlagene Wachs, so hat der von Streng benutzte Apparat zwei Mängel, welche einer genauen Bestimmung des spezifischen Gewichtes sehr im Wege stehen.

1. Die Röhre gestattet keine gute Mischung der Flüssigkeit; niemals hat man Sicherheit, dass die Flüssigkeit innerhalb der Röhre das gleiche spezifische Gewicht hat, wie die umgebende. Jeder, der sich mit spezifischen Gewichtsbestimmungen mittelst schwerer Flüssigkeiten beschäftigt hat, weiss, wie ein fortwährendes fleissiges Umrühren notwendig ist

---

[1]) Ich will jedoch betonen, dass dies Übel in der von Rosenbusch angegebenen Weise nicht stark zum Vorschein kommt, weil man hier das Mineralkorn nur leise gegen die Wachskugel zu drücken braucht, damit es kleben bleibt. Jedes Kneten des Wachses wird also hier umgangen.

[2]) Ber. d. Oberhess. Ges. f. Natur- und Heilkunde in Giessen **25**, 113. 1887. Mir stand bloss das Referat im Neuen Jahrb. f. Mineral. 1888, I, 170 zu Gebote.

zur Erlangung einer innigen Mischung, besonders wenn die Flüssigkeit zähflüssig ist wie die Thouletsche. Wenn die Flüssigkeit in der Röhre schwerer ist als die umgebende, so wird man durch wiederholtes Umrühren mit dem Glasstabe kaum im stande sein, beide Flüssigkeiten richtig zu mischen. Man könnte dieses Übel jedoch umgehen, indem man in dem Boden der Röhre einige kleine Löcher anbrächte, so dass während des Rührens die Flüssigkeit in die Röhre ein- und ausströmen könnte.

2. Bedeutend störender ist jedoch der Umstand, dass das Gewicht der Röhre (250 mg) im Allgemeinen viel zu gross ist und nur bei Anwendung grosser Mineralfragmente gute Resultate geben kann. Wendet man kleine Mineralkörner, z. B. von 10 bis 20 mg, in Verbindung mit dem schweren Schwimmer an, so bekommt man unfehlbar sehr schlechte Resultate, wie ich weiter unter zeigen werde.

Überzeugt von dem hohen Wert der Methode des Schwebens in schweren Flüssigkeiten, versuchte ich, indem ich das Glas als Material für den Schwimmer behielt, durch eine zweckmässigere Form desselben beide oben genannte Fehler zu vermeiden.

Das zu lösende Problem ist, ein Stückchen Glas auf die einfachste Weise mit dem Mineralfragment oder Salzkrystall zu verbinden. Hierbei ein Klebmittel zu gebrauchen, ist verwerflich.

Da die einfachste Art von Verbindung wohl die mittelst Klemmung ist, habe ich dem gläsernen Schwimmer die Form einer kleinen Klemme gegeben, indem ich ganz dünne Glasstäbchen resp. Stückchen Glasdraht über der Lampe in der Form eines Hufeisens umbog, so dass die freien Enden dicht bei einander liegen und das dazwischen gebrachte Fragment des schweren Minerals resp. des Salzkrystalles mit einer genügenden Kraft festhalten, so dass die Kombination, in eine schwere Flüssigkeit gebracht, sich während des tüchtigen Rührens desselben nicht löst.

Es ist ratsam, eine ziemliche Anzahl dieser Klemmen und in verschiedener Grösse herzustellen, weil, wie ich zeigen werde, jedes Gewicht des schweren Körpers ein entsprechendes Gewicht der Klemme verlangt, will man die grösstmögliche Genauigkeit des spezifischen Gewichtes erreichen. Es lassen sich von dünnem Glasdraht noch sehr gut ganz kleine Klemmen von 5 bis 10 mg anfertigen; die grössten haben ein Gewicht von 200 bis 250 mg.

Das gesuchte spezifische Gewicht σ des schweren Salzes lässt sich aus den beobachteten spezifischen Gewichten vom Schwimmer (s) und von der Kombination von Schwimmer und Salz (S) leicht berechnen. Wenn p und p' die absoluten Gewichte von Schwimmer und Salz sind, so ist

$$\frac{p}{s}+\frac{p'}{\sigma}=\frac{p+p'}{S},$$

also

$$\sigma=\frac{S}{1-\frac{p}{p'}\left(\frac{S}{s}-1\right)}, \qquad (1)$$

welche Formel auch von Rosenbusch und Streng benutzt wird.

Von den vier Werten p, p', S und s ist s, das spezifische Gewicht von Glas, ziemlich konstant, d. h. meistens zwischen 2·0 und 2·5;[1]) dagegen sind p und p' willkürlich zu wählen. Gehen wir nach, in wie weit die Grösse dieser beiden absoluten Gewichte die erreichbare Genauigkeit von σ beeinflusst.

Die Fehler, welche wir bei dem Experimentieren machen können, sind zweierlei:

Erstens können die absoluten Gewichte p und p' nicht ganz genau bestimmt sein. Auf einer guten analytischen Wage wird der Wägungsfehler kaum 0·1 mg überschreiten.

Zweitens können die spezifischen Gewichte S und s nicht vollkommen richtig bestimmt sein. Wie ich früher gezeigt habe, beträgt der Fehler bei richtiger Arbeit und gehöriger Wiederholung der Bestimmungen kaum 0·001.

Betrachten wir vorläufig den Fall, dass p und p' richtig bestimmt sind, bei s und S jedoch ein Fehler gemacht ist, den wir bei beiden gleich und — um den ungünstigsten Fall zu nehmen — in entgegengesetzter Richtung annehmen (also $\Delta S=-\Delta s$). Versuchen wir den Einfluss dieser Fehler auf den Fehler des spezifischen Gewichts des Salzes zu bestimmen.

Wenn wir das Verhältnis $\frac{p}{p'}=\lambda$ nennen, so ist

$$\sigma+\Delta\sigma=\frac{S+\Delta S}{1-\lambda\left(\frac{S+\Delta S}{s+\Delta s}-1\right)}$$

oder, weil $\Delta S=-\Delta s$ ist:

[1]) Zwar liesse sich das spezifische Gewicht des Schwimmers verringern, indem man innerhalb desselben eine Luftblase oder einen Luftkanal liess. Das absolute Gewicht des Schwimmers muss jedoch in diesem Falle viel geringer genommen werden, als wenn man massives Glas anwendete, soll der später zu beweisenden Bedingung: „$\frac{p}{p'}$ so klein als möglich“ Genüge geleistet werden. Es hat jedoch dies den praktischen Nachteil, dass der Schwimmer so klein wird, dass er für die meisten Fälle kaum anzufertigen ist. Nur wenn man einen sehr grossen Schwimmer braucht, um sehr schwere Krystalle zum Schweben zu bringen, macht man den Schwimmer zweckmässig aus einer dicken Glasröhre.

$$\sigma + \Delta\sigma = \frac{S + \Delta S}{1 - \lambda \dfrac{S - s + 2\,\Delta S}{s - \Delta S}}.$$

Entwickeln wir diese Formel und vernachlässigen wir die zweiten und höheren Potenzen von ΔS, so erhalten wir:

$$\sigma + \Delta\sigma = \frac{S + \Delta S}{1 - \lambda \dfrac{S - s}{s} - \lambda \dfrac{S + s}{s^2}\Delta S}$$

und daher

$$\Delta\sigma = \frac{S + \Delta S}{1 - \lambda \dfrac{S - s}{s} - \lambda \dfrac{S + s}{s^2}\Delta S} - \frac{S}{1 - \lambda \dfrac{S - s}{s}}. \qquad (2)$$

Ist λ sehr gross, so dass das absolute Gewicht des Schwimmers viel grösser als das des Salzes ist, so wird die Differenz der beiden Brüche und deshalb auch der Fehler $\Delta\sigma$ des gesuchten spezifischen Gewichtes des Salzes sehr gross. Je kleiner λ, desto geringer ist diese Differenz, folglich auch der Fehler $\Delta\sigma$ desto geringer. Es ist deshalb ratsam, den Quotient λ so klein als möglich, also p so klein und p' so gross als möglich zu wählen.

Betrachten wir jetzt den Fall, dass zwar die spezifischen Gewichte s und S richtig bestimmt sind, dass jedoch bei der Bestimmung der absoluten Gewichte p und p' ein geringer Fehler gemacht worden ist und nehmen wir diesen wiederum in entgegengesetzter Richtung an ($\Delta p = -\Delta p'$), so wird alsdann:

$$\sigma + \Delta\sigma = \frac{S}{1 - \dfrac{p - \Delta p}{p' + \Delta p}\left(\dfrac{S}{s} - 1\right)}.$$

Entwickeln wir diese Formel unter Vernachlässigung der zweiten und höheren Potenzen von Δp, so wird

$$\Delta\sigma = \frac{S}{1 - \lambda\left(\dfrac{S}{s} - 1\right) - \dfrac{\Delta p}{p'}(\lambda + 1)\left(\dfrac{S}{s} - 1\right)} - \frac{S}{1 - \lambda\left(\dfrac{S}{s} - 1\right)} \qquad (3)$$

Der Fehler $\Delta\sigma$ im spezifischen Gewicht des Salzes oder, was dasselbe ist, die Differenz der beiden Brüche wird also beträchtlich, wenn λ gross, und gering, wenn λ klein ist.

Auch hier sehen wir, dass, um den Einfluss der Wägungsfehler auf das Resultat möglichst abzuschwächen, man das absolute Gewicht des Salzes p' so gross und das des Schwimmers p so klein als möglich wählen muss.

Es lassen sich jedoch beide nicht willkürlich wählen, da man immer an die Bedingung gebunden ist, dass die Kombination von beiden in Jodmethylen-Benzolmischung (Maximum des spez. Gewichts 3·3) schweben muss. Nimmt man einen grösseren Krystall des Salzes, so muss man einen entsprechend grossen gläsernen Schwimmer anwenden.

Ausser der Bedingung, „λ so klein als möglich", existiert noch eine zweite, nämlich p' (und p) so gross als möglich zu nehmen, wie sich aus Formel (3) ergiebt, denn hier wird auch die Differenz der beiden Brüche, also auch $\Delta\sigma$ um so kleiner, je kleiner $\frac{\Delta p}{p'}$, also je grösser p' (und deshalb auch μ) ist.

Man bekommt deshalb bei gleichem λ viel genauere Resultate, wenn man grosse absolute Gewichte für Schwimmer und Salz nimmt, als wenn man mit kleinen arbeitet.

Obwohl man hier theoretisch keine Schranken hat, also einen sehr grossen Krystall mit einem sehr grossen Schwimmer anwenden kann, wird man doch in der Wirklichkeit durch die Unmöglichkeit gebunden, absolut homogene, d. h. einschlussfreie Krystalle zu bekommen, die über eine gewisse Grösse gehen.

Die obigen Formeln geben uns also die beiden folgenden aus der Bedingung „λ und p' so gross als möglich" hervorgehenden Regeln bei der praktischen Arbeit.

1. Man wähle unter den homogenen Krystallen oder Krystallfragmenten die grössten.

2. Man wähle den Schwimmer so klein als möglich, deshalb derart, dass die Kombination beider ein möglichst grosses spezifisches Gewicht, also möglichst dicht bei 3·3, hat und nur noch in fast unvermischtem Jodmethylen schwebt.

Um einigermassen einen Begriff von der Grösse des Fehlers im Resultat zu bekommen, wenn die Beobachtungsfehler der absoluten Gewichte 0·1 mg und die der spezifischen Gewichte 0·001 nicht übersteigen, habe ich ein paar bestimmte Fälle berechnet.

Nehmen wir an, dass von dem Salze nur ein Krystall von 20 mg zur Verfügung steht, dass das Glas des Schwimmers ein spezifisches Gewicht von 2·2 hat und dieser, damit die Kombination in Jodmethylen von 3·3 noch schwebt, ein absolutes Gewicht von 10 mg haben muss. Aus $p = 20$, $p' = 10$, $s = 2{\cdot}200$ und $S = 3{\cdot}300$ berechnet sich das spezifische Gewicht des Salzes, wenn gar kein Fehler gemacht wird,

$$\sigma = \frac{3{\cdot}300}{1 - \frac{10}{20}\left(\frac{3{\cdot}300}{2{\cdot}200} - 1\right)} = 4{\cdot}400.$$

Nehmen wir jetzt an, p und p' seien nicht genau bestimmt, sondern jedes habe einen Fehler von 0·1 mg und zwar in entgegensetzter Richtung, also $p = 9·9$ und $p' = 20·1$, so wird

$$\sigma = \frac{3·300}{1 - \frac{9·9}{20·1}\left(\frac{3·300}{2·200} - 1\right)} = 4·378.$$

Wir bekommen also bloss durch die kleinen Wägungsfehler die beträchtliche Differenz 0·022 im spezifischen Gewicht des Salzes.

Nimmt man jedoch ein 10mal grösseres absolutes Gewicht von Salz und Schwimmer an, also $p = 100$, $p' = 200$ mg, so wird der Fehler bedeutend kleiner, wenn man denselben Wägungsfehler 0·1 mg voraussetzt.

Im Fall $p = 100$, $p' = 200$ wird $\sigma = 4·400$.
„ „ $p = 99·9$, $p' = 200·1$ „ $\sigma = 4·398$.

Die Differenz beträgt also jetzt nur 0·002, d. h. die Methode der spezifischen Gewichtsbestimmung mit dem Schwimmer ist jetzt fast ebenso genau, wie die durch direktes Schweben des Salzes. Bei Anwendung von noch grösseren Gewichten an Salz würde man sogar eine völlige Übereinstimmung bis in die dritte Dezimale erreichen können.

Nehmen wir jetzt an, dass s und S ungenau bestimmt sind (Fehler = 0·001), während p und p' richtig sind. Es sei $p = 100$, $p' = 200$, $s = 2·199$, $S = 3·301$, so ist

$$\sigma = \frac{3·301}{1 - \frac{100}{200}\left(\frac{3·301}{2·199} - 1\right)} = 4·405,$$

während die richtig bestimmten spezifischen Gewichte $s = 2·200$ und $S = 3·300$ gegeben hätten:

$$\sigma = 4·400.$$

Die Differenz beträgt also nur 0·005.

In dem vorigen Falle ist angenommen, dass der Bedingung: $\lambda = \frac{p}{p'}$, so klein als möglich, also $s = 3·3$, so viel als möglich Genüge geleistet ist. Wie schwerwiegend die Folgen sind, wenn diese Regel ausser acht gelassen wird, möge folgendes Beispiel zeigen.

Nehmen wir einen sehr schweren Schwimmer, wie z. B. Streng ihn verwendet, $p = 250$ Milligramm, und ein kleines Salzkryställchen, $p' = 10$ Milligramm, so finden wir, wenn $s = 2·200$ und $S = 2·243$ ist,

$$\sigma = \frac{2·243}{1 - \frac{250}{10}\left(\frac{2·243}{2·200} - 1\right)} = 4·386,$$

wenn sowohl die absoluten als die spezifischen Gewichte vollkommen richtig bestimmt sind.

Sind aber die Gewichte nicht ganz richtig bestimmt, z. B. $p = 250{\cdot}1$, und $p' = 9{\cdot}9$ Milligramm, so wird

$$\sigma = 4{\cdot}430,$$

und ergiebt sich eine Differenz von 0·044 mit dem richtigen spezifischen Gewicht.

Noch viel grösser ist die Differenz, wenn s und S unrichtig bestimmt sind, z. B. $s = 2{\cdot}199$ und $S = 2{\cdot}244$. Man bekommt alsdann

$$\sigma = 4{\cdot}594,$$

also einen Unterschied von 0·208 mit dem richtigen spezifischen Gewicht, so dass die Methode, auf diese Art angewendet, so gut wie völlig unbrauchbar ist.

Korrektionen bezüglich der Temperatur brauchen nicht angebracht zu werden. Früher[1]) zeigte ich, dass diese sogar bei der Methode des direkten Schwebens ohne Schwimmer vernachlässigt werden könnten; deshalb können sie bei der Bestimmung mit dem Schwimmer, welche meistens nur die zweite Dezimale des spezifischen Gewichts richtig angiebt, ganz wegfallen. Nur ist es absolut notwendig, s und S bei derselben Temperatur zu bestimmen (d. h. mit höchstens nur ein paar Graden Unterschied). Da man meistens beide Bestimmungen unmittelbar nacheinander ausführt, so ändert sich die Temperatur gewöhnlich gar nicht. Ganz fehlerhaft würde es sein, s bei 15° und S bei 25° zu bestimmen, da alsdann diese beiden spezifischen Gewichte Unterschiede bis zu 5 Einheiten der dritten Dezimale mit den bei gleicher Temperatur bestimmten zeigen würden, welche das zu berechnende spezifische Gewicht σ sehr stark beeinflussen würden.

Um die Genauigkeit der Methode auch experimentell zu prüfen, wurde von zwei Salzen das spezifische Gewicht sowohl durch direkte Schwebung in Jodmethylen, als mittelst des Schwimmers bestimmt.

Baryumnitrat, BaN_2O_6, bildet, wenn die Krystallisation aus mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen stattfindet, leicht wasserklare Oktaëder, woraus sich einige absolut reine aussuchen lassen. Auch erhält man durch Zerschlagen von sehr grossen Krystallen leicht tadellose Fragmente, die unter dem Mikroskope keine Spur von Einschluss zeigten.

Durch Fraktionierung zahlreicher Krystalle in Jodmethylen-Benzol-

[1]) l. c. S. 308.

(resp. Xylol-) Mischung erhielt ich für das spezifische Gewicht der schwersten die Zahlen 3·2445, 3·2432 und 3·2447. Mikroskopisch geprüfte, ideal reine Fragmente gaben die spezifischen Gewichte 3·2450 und 3·2443, so dass wir mit fast absoluter Sicherheit der dritten Dezimale für das spezifische Gewicht von reinem BaN_2O_6 annehmen dürfen

3·244.

Die Temperatur war 23°.

Es wurde jetzt an ganz reinen Krystallen oder Fragmenten von verschiedener Grösse das spezifische Gewicht mit gläsernen Klemmen von verschiedener Schwere bestimmt.[1]) Die Resultate sind unten in eine Tabelle vereinigt.

Nr.	Gewicht des Schwimmers in mg p	Gewicht des Krystalls in Milligramm p'	Spez. Gew. des Schwimmers s	Spez. Gew. von Schwimmer + Krystall S	Berechnetes spez. Gew. von BaN_2O_6 σ	Differenz mit dem spez. Gew. 3.244 $\Delta\sigma$
I	4·5	6·7	2·509	2·928	3·297	+ 0·053
II	5·3	14·8	2·489	3·073	3·255	+ 0·011
III	6·9	27·6	2·406	3·043	3·258	+ 0·014
IV	28·3	112·4	2·321	3·006	3·247	+ 0·003
V	37·2	142·4	2·475	3·045	3·240	— 0·004
VI	258·5	12·0	2·480	2·508	3·315	+ 0·071

Bei den ersten fünf Bestimmungen sind p und p' so gewählt, dass $\frac{p}{p'}$ so klein als möglich ist. Die Versuche zeigen deutlich eine wachsende Genauigkeit mit den steigenden Gewichten der Krystalle. Bei Quantitäten von 20 bis 50 Milligramm wird man kaum die Genauigkeit der zweiten Dezimale erreichen. Erst wenn man über 100 Milligramm anwendet, wird man die zweite Dezimale ganz genau, die dritte auf einige Einheiten unsicher finden.

Quantitäten unter 20 Milligramm geben kaum die ersten Dezimale sicher, und sind also die damit angestellten Versuche ohne Wert.

[1]) Als nie zu versäumende Vorsichtsmassregel muss noch besonders erwähnt werden, dass die Bestimmung des absoluten Gewichts des Salzkrystalles immer nach der Bestimmung des spezifischen Gewichts der Kombination (S) stattzufinden hat, weil bei dem Rühren mit dem Glasstabe in der Flüssigkeit oft kleine Teilchen vom Krystalle, besonders an den Ecken, abgestossen werden. Bei den grösseren Schwimmern empfiehlt es sich, nach jeder Verdünnung mit Benzol den Schwimmer nebst Krystall mittelst einer Pinzette aus der Flüssigkeit herauszuheben, damit letztere schnell und tüchtig umgerührt werden kann.

Versuch VI wurde bloss angestellt, um die vorher schon theoretisch abgeleitete Regel, dass man λ möglichst gross nehmen muss, so dass man bei schwerem Schwimmer und leichtem Krystall unvermeidlich fehlerhafte Resultate bekommt, auch experimentell zu beweisen. Wie man sieht, ist in diesem Falle die Differenz mit dem richtigen spezifischen Gewichte sehr gross.

Eine ähnliche Reihe von Versuchen wurde auch angestellt mit einem anderen Salze, dessen spezifisches Gewicht dicht bei 3·3 gelegen war, nämlich Chlorbaryum ($BaCl_2 + 2\,aq$), das leicht in reinen Tafeln krystallisiert zu erhalten ist.

Das spezifische Gewicht wurde vorher sowohl an durch Fraktionierung erhaltenen homogenen Krystallen, als an mikroskopisch geprüften Fragmenten bestimmt. Die erhaltenen Zahlen 3·1035, 3·1031, 3·1044 gaben als Mittel

3·104 bei 22°.

Die Versuche mit Krystallen und Schwimmern von verschiedener Grösse ergaben:

Nr.	p	p'	s	S	σ	$\Delta\sigma$
I	4·5	10·5	2·509	2·910	3·124	+ 0·020
II	5·3	24·0	2·489	2·955	3·101	— 0·021
III	28·3	53·2	2·321	2·776	3·099	— 0·005
IV	31·1	85·4	2·513	2·917	3·098	— 0·006

Auch hier zeigt sich unverkennbar eine Abnahme der Fehler mit dem Steigen der Gewichte der angewendeten Krystalle.

Es zeigen die obigen Vorversuche, dass die Methode der spezifischen Gewichtsbestimmung mittelst Schwimmers in einer schweren Flüssigkeit lange nicht die grossen Vorteile besitzt, welche die Bestimmung mittelst direkten Schwebens in Jodmethylen darbietet: Wir können die ausgezeichnete Prüfung durch Fraktionierung zahlreicher Krystalle, wodurch man sofort die reinen und schweren erhält, nicht anwenden, sondern müssen uns die Mühe geben, aus den zahlreichen Krystallen, welche aus der Lösung entstehen, die absolut reinen unter dem Mikroskop auszusuchen. Weiter genügen bei der direkten Schwebung die winzigsten Fragmente oder Krystalle zu einer genauen spezifischen Gewichtsbestimmung, während bei Anwendung der Schwimmer nur grosse, d. h. nicht unter 50 Milligramm schwere Fragmente brauchbar sind.

Es muss also ein ganz besonderes Gewicht darauf gelegt werden, grosse Stücke ganz homogenen Materials des schweren Salzes zu bekommen.

Jeder, der sich mit Krystallisationen aus Lösungen beschäftigt hat, weiss aus Erfahrung, wie ungeheuer schwer es bei den meisten Salzen ist, ganz kompakte Krystalle ohne jeden Einschluss zu bekommen; nur einige der kleineren Krystalle zeigen sich absolut homogen, bei dem weiteren Wachsen wird fast immer Mutterlauge eingeschlossen. Zwar lassen sich aus den grösseren Krystallen durch Zerschlagen und Aussuchen reine Fragmente erhalten, doch auch diese sind selten gross genug. Man kann jedoch durch eine ganz einfache Methode genügend homogenes Material von ziemlicher Grösse bekommen. Bringt man nämlich Krystalle oder Krystallklumpen, welche grosse reine Partien aufweisen, in Wasser, so lösen sich die einschlussreichen Stellen weit leichter als die kompakten, da erstere kavernös sind und dem Wasser bedeutend mehr Angriffspunkte anbieten. Nach einiger Zeit bleiben nur homogene Klümpchen von oft ziemlich beträchtlicher Grösse zurück. Man kann die Lösung in einer flachen Krystallisierschale sehr gut unter dem Mikroskop verfolgen und die Stücke, sobald sie von den trüben Stellen befreit sind, mit einer Pinzette herausnehmen. Man kann auf diese Weise bei manchen Salzen homogene Stücke von 100 bis 200 Milligramm bekommen.

Da, wie oben gezeigt, die Genauigkeit des spezifischen Gewichtes bei Anwendung des Schwimmers von der Grösse der angewendeten Salzkrystalle oder -Fragmente abhängt, so folgt hieraus, dass diese Genauigkeit bei den verschiedenen schweren Salzen bedingt ist von ihrem Vermögen, reine und grosse Krystalle bilden zu können.

Einige Salze, z. B. Silbernitrat ($AgNO_3$), Bleinitrat (PbN_2O_6) und Brombaryum ($BaBr_2 + 2aq$), lassen sich ganz leicht in ziemlich grossen Krystallen oder mittelst Weglaugung der trüben Stellen sogar in beträchtlichen Stücken (sogar von über 100 Milligramm) rein gewinnen, und gestatten eine Bestimmung des spezifischen Gewichts bis auf ein paar Einheiten der dritten Dezimale genau.

Andere Salze, z. B. Thalliumsulfat (Tl_2SO_4) und Silberchlorat ($AgClO_3$), krystallisieren in viel kleineren Krystallen. Bei $AgClO_3$ kann man nur nach öfterem Krystallisieren einige reinen Krystalle von 20 bis 30 Milligramm bekommen, bei Tl_2SO_4 sogar kaum solche über 10 Milligramm, indem fast alle Krystalle trübe sind. Hier ist also nicht einmal die zweite Dezimale ganz sicher, sie kann um einige Einheiten schwanken.

Andere schweren Salze, welche nur in ganz dünnen und meistens trüben Nadeln, wie Bleichlorid ($PbCl_2$), Merkuronitrat ($Hg_2N_2O_6$), oder in dünnen, glimmerähnlichen Blättchen, wie Jodkadmium (CdJ_2) zu erhalten sind, können wir mit den jetzigen Mitteln unmöglich bis in die erste Dezimale genau bestimmen. Es ist dies unmöglich sowohl mittelst Schwimmer und

Jodmethylen, als mittelst einer der bis jetzt gebräuchlichen Methoden (Füllung des Pyknometers mit dem Salze oder Anwendung der hydrostatischen Methode).

Es braucht nach Obigem wohl keiner besonderen Erwähnung, von welcher hohen Bedeutung es ist, die verschiedenen Salze in ganz klaren Krystallen zu bekommen. Leider wissen wir so gut wie nichts, welche Umstände hierauf Einfluss haben; es ist dies noch ein so gut wie ganz unerforschtes Gebiet. Es ist uns bis jetzt ganz unbegreiflich, wie einige Salze, z. B. die Alaune, einschlussfreie wasserklare grosse Krystalle liefern, während andere, wie Chlorammonium, nur trübe kleine Körner, oder, wie Kalisalpeter, von Mutterlauge strotzende Individuen liefern. Es hängt diese Erscheinung wahrscheinlich mit den kapillaren Beziehungen zwischen festem Salz und Lösung zusammen.

Zwar ist bekannt, dass man bei einigen Salzen durch Zufügen von ganz geringen Quantitäten einer anderen Substanz oft grössere und reinere Krystalle bekommt. So liefert z. B. Bleinitrat aus einer neutralen wässerigen Lösung fast ausnahmslos trübe Krystalle, während nach Ansäuern mit ein wenig Salpetersäure reine, grosse Oktaëder erscheinen.

Dieselbe Erscheinung zeigt nach Zufügung von HNO_3 sich oft bei anderen Nitraten, z. B. $NaNO_3$, und BaN_2O_6.

Andere Beispiele liefern uns Chlorammonium (NH_4Cl), das aus einer mit HCl versetzten Lösung von Ammoniumchromat in grossen Krystallen zu bekommen ist; Silbersulfat (Ag_2SO_4), das aus einer heissen salpetersäurehaltigen Lösung in viel besseren Krystallen anschiesst, als aus einer kalten neutralen Lösung; Merkurichlorid ($HgCl_2$), das aus einer neutralen Lösung nur in dünnen, meistens trüben Nadeln krystallisiert; löst man das Salz in einer Lösung von Zinkquecksilberchlorid ($ZnCl_2, HgCl_2 + 2aq$), welches es in beträchtlicher Quantität aufnimmt, so krystallisiert das $HgCl_2$ bei Verdampfung in schönen grossen Krystallen. Andere Salze liefern aus einer alkalischen, andere wieder aus einer alkoholischen Lösung grosse Krystalle.

Der Zufall leistet hier oft grosse Dienste. So ist Silbernitrat aus neutraler oder salpetersaurer Lösung fast nur in meist sehr einschlussreichen flachen Tafeln zu erhalten. Bringt man jedoch in die Lösung ein wenig Jodsilber, welches sich bekanntlich in einer Silbernitratlösung löst, indem sich ein lösliches Doppelsalz, $AgNO_3 + AgJ$, bildet, so bekommt man viel dickere und reinere Krystalle, sogar oft solche von über 100 Milligramm.

Es wäre zu wünschen, dass dies Gebiet, wo bis jetzt nur der Zufall uns einige dürftige Resultate geliefert hat, systematisch untersucht würde;

wahrscheinlich wird die Sache — wie gesagt — durch ein Studium der Adhäsionserscheinungen zwischen Krystallen und verschieden zusammengesetzten Lösungen in Angriff zu nehmen sein. Es wäre ein grosser Gewinn, wenn es uns gelänge, die meisten chemischen Verbindungen in grossen, klaren Krystallen zu erhalten, indem erst dadurch die physikalische Untersuchung der festen Substanzen, welche heutzutage im Vergleich zu der der Gase und Flüssigkeiten sehr vernachlässigt wird, mit der erwünschten Genauigkeit stattfinden kann.

Zum Schluss mögen die Bestimmungen des spezifischen Gewichts von einigen schweren Salzen hier folgen.

Bleinitrat (PbN_2O_6). Das Salz liess sich leicht aus einer mit HNO_3 angesäuerten Lösung in grossen, klaren Oktaëdern gewinnen.

Es wurden drei verschiedene Bestimmungen an ganz tadellosem Material angestellt.

Nr.	p	p'	s	S	σ ber.	Temperatur
I	102·9	74·8	2·466	3·051	4·529	24°
II	77·8	97·3	2·373	3·228	4·533	24°
III	143·3	165·0	2·517	3·302	4·532	22°

Das Mittel der drei genügend übereinstimmenden Resultate ist

$$\sigma = 4{\cdot}531$$

mit einer Unsicherheit von nur 1 bis 2 Einheiten in der dritten Dezimale.

Die bis jetzt in der Litteratur angegebenen Bestimmungen sind: 4·472 (Joule und Playfair), 4·581 (Filhol), 4·509 (Schröder), 4·235 (Buignet).

Brombaryum ($BaBr_2 + 2\,aq$). Dieses Salz krystallisiert aus einer neutralen wässerigen Lösung leicht in dicken, klaren Krystallen aus, so dass sich auch hier leicht reine Stücke von 50 bis 100 Milligramm gewinnen lassen. Die Resultate der Bestimmungen sind:

Nr.	p	p'	s	S	σ ber.	Temperatur
I	28·3	66·4	2·321	3·206	3·828	20°
II	37·2	70·8	2·475	3·131	3·833	20°
III	77·8	151·1	2·373	3·165	3·821	23°

Das Mittel der drei Zahlen ist

$$\sigma = 3{\cdot}827.$$

Auch hier ist die dritte Dezimale bis auf einige Einheiten gesichert.

In der Litteratur ist angegeben 3·69 (Schiff), 3·674 (Clarke).

Silbernitrat ($AgNO_3$). Das Salz konnte aus einer AgJ enthaltenden, mit etwas HNO_3 angesäuerten Lösung leicht in ziemlich dicken, reinen Tafeln erhalten werden. Man darf jedoch nur ganz wenig AgJ zufügen, da sonst die $AgNO_3$-Krystalle durch die dünnen Nadeln des Doppelsalzes verunreinigt werden. Es lassen sich diese jedoch bei der mikroskopischen Untersuchung in polarisiertem Licht leicht erkennen, indem sie sich mit heller Farbe gegen ihre Umgebung abheben.

Es macht sich bei den Silbersalzen ein besonders störender Umstand geltend, welcher nicht ausser acht gelassen werden darf. Bringt man einen Krystall von $AgNO_3$ in die Jodmethylen-Benzollösung, so überzieht er sich nach einiger Zeit mit einer dünnen Schicht Jodsilber.[1]) Da das AgJ (spezifisches Gewicht 5·5) bedeutend schwerer ist, als $AgNO_3$, würde man hierdurch unrichtige Resultate erlangen. Diese Erscheinung ist jedoch nicht so gefährlich wie sie aussieht. Erstens bildet sich das Häutchen von AgJ erst nach einiger Zeit, und ist, wenn man rasch arbeitet, oft nur als schwacher Hauch auf dem Krystalle spürbar, so dass dieser kaum seine Durchsichtigkeit einbüsst. Nur bei kleinen, dünnen Tafeln würde also diese Erscheinung störend sein, bei dicken Krystallen von über 100 Milligramm fällt sie kaum ins Gewicht. Um jedoch den Einfluss einigermassen schätzen zu können, wurde ein Krystall von $AgNO_3$ erst gewogen und danach in Jodmethylen gelegt und wiederum das Gewicht bestimmt. Da durch Austausch von NO_3 gegen J eine bedeutende Gewichtsvermehrung eintritt, giebt diese uns zugleich ein Bild von der Grösse der Umsetzung.

$AgNO_3$	Krystall,	rein	gewogen,				154·8 mg	
„	„	nach	5	Minuten	im	Jodmethylen	156·0 mg	Zunahme 1·2 mg, also 0·77%.
„	„	„	10	„	„	„	156·3 mg	Zunahme 1·0 mg, also 0·97%.
„	„	„	20	„	„	„	156·4 mg	Zunahme 1·6 mg, also 1·03%.

Wie man sieht, ist die Umsetzung nach 10 Minuten (und länger braucht bei einer spezifischen Gewichtsbestimmung das Salz nicht in Jodmethylen zu verweilen) sehr gering, und kann sie daher in diesem Falle keine Einwirkung auf das spezifische Gewicht haben, die sich bis in die zweite Dezimale erstrecken wird.

[1]) Versuche, mit ganz reinem farblosem CH_2J_2 zu arbeiten, wobei also vorher das freie Jod durch Schütteln mit Kalilauge entfernt war, gaben keine günstigern Resultate.

Es wurden die folgenden Versuche zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von $AgNO_3$ angestellt:

Nr.	p	p'	s	S	σ ber.	Temperatur
I	20·1	11·4	2·388	2·852	4·337	19°
II	20·1	14·5	2·388	2·943	4·344	19°
III	143·3	89·8	2·517	3·005	4·350	18°
IV	143·3	98·5	2·517	3·040	4·358	18°
V	143·3	107·1	2·517	3·070	4·349	18°
VI	262·8	243·1	2·483	3·130	4·356	22°
VII	262·8	282·2	2·483	3·192	4·348	22°

Die beiden ersten Bestimmungen sind unzuverlässig, weil sie mit zu kleinen Krystallen angestellt sind. Die fünf letzten Bestimmungen geben kaum die zweite Dezimale sicher an; das Mittel aus diesen fünf ist

$$\sigma = 4{\cdot}352.$$

Die in der Litteratur angegebenen spezifischen Gewichte des Silbernitrats sind 4·328 (Schröder), 4·355 (Karsten).

Silberchlorat ($AgClO_3$). Dies Salz krystallisiert in kleinen quadratischen Prismen, die jedoch selten ganz rein und kaum über 30 Milligramm schwer zu bekommen sind. Nur zahlreiche Umkrystallisierungen und wiederholtes Aussuchen der erhaltenen Krystalle unter dem Mikroskop ergaben einige zur Bestimmung des spezifischen Gewichts brauchbare Kryställchen. In Jodmethylen gebracht, zeigten sie dieselbe Bildung eines AgJ-Häutchens, wie $AgNO_3$, das jedoch hier noch viel dünner ist, als bei dem Nitrat, doch wegen der geringen Grösse der Krystalle etwas mehr Einfluss haben wird.

Nr.	p	p'	s	S	σ ber.	Temperatur
I	20·1	15·2	2·388	2·975	4·408	23°
II	20·1	22·8	2·388	3·158	4·413	23°
III	37·2	35·6	2·475	3·144	4·382	22°

Die Bestimmungen stimmen nicht so gut unter sich, wie bei den vorigen Salzen, was natürlich der geringen Grösse der Krystalle zuzuschreiben ist. Nicht einmal die zweite Dezimale ist ganz sicher. Das Mittel aus den drei Bestimmungen ergab

$$\sigma = 4{\cdot}401$$

In der Litteratur ist angegeben 4·43 (Schröder).

Um schliesslich zu zeigen, dass, wenn man nur über kleine, reine Krystalle verfügt, die Methode des Schwebens in schweren Flüssigkeiten

mittelst eines Schwimmers genauere Resultate giebt, als eine der jetzt existierenden Methoden, wurde ein besonderer Versuch angestellt zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von schwerem Salze mittelst Füllen eines Pyknometers mit reinen Krystallen oder Fragmenten.

Bekanntlich ist die Methode am genauesten, wenn das Gefäss so viel als möglich Krystalle enthält. Leider ist es bei nur in kleinen Krystallen auftretenden Substanzen praktisch unmöglich, so viel reine Krystalle zu sammeln, dass sich ein Pyknometer, wie es gewöhnlich zu derartigen Versuchen angewendet wird, ganz damit füllen liess. Ich fertigte mir deshalb ein besonderes, ganz kleines Pyknometer an, indem ich eine Glasröhre von 5 mm lichter Weite und 10 cm Höhe unten zuschmolz und flach drückte und oben glatt abschliff, so dass sie mittelst einer kleinen Glasplatte hermetisch geschlossen werden konnte. Da an eine Abtrocknung des kleinen Apparates kaum gedacht werden konnte, nahm ich die genaue Füllung mit Flüssigkeit auf folgende Weise vor. Als Flüssigkeit wurde Benzol gewählt; nach Füllung und Aufdrücken des Deckels wurde der Apparat noch einigermassen nass auf die Schale der Wage gestellt und diese mit Gewichten ins Gleichgewicht gebracht. Das Benzol fing an langsam zu verdampfen bei allmählicher Gewichtsabnahme, bis schliesslich der Apparat ganz trocken war. Jetzt bleibt das Gewicht eine lange Zeit ganz konstant und kann genau bestimmt werden. Bei längerem Stehen saugt sich ein Luftbläschen unter den Deckel und geht die Gewichtsabnahme langsam weiter. Wiederholt man die Füllung auf diese Weise, so bekommt man bis auf einige Zehntelmilligramm immer genau dieselben Werte, wenn man nur dasjenige Gewicht als richtig annimmt, welches sich kurz vor der Bildung des Luftbläschens ergiebt.[1])

Das spezifische Gewicht des Benzols wurde ganz genau vorher mittelst eines grossen Pyknometers von 5 ccm bis in die dritte Dezimale genau bestimmt.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts eines schweren Salzes wurde das Röhrchen mit ein oder zwei mikroskopisch geprüften, absolut reinen Kryställchen gefüllt, Benzol zugesetzt, und weiter auf die oben angegebene Weise behandelt.

Zur Beurteilung der Methode gebe ich hier die Versuchsresultate bei, welche mit Brombaryum angestellt sind.

---

[1]) Der Einfluss der Temperaturerniedrigung durch das Verdampfen der Benzolschicht ist kaum zu befürchten, weil erstens diese Schicht äusserst dünn ist und zweitens der Apparat während des Konstantbleibens des Gewichtes genügend lange dem erwärmenden Einfluss der Umgebung ausgesetzt ist.

Röhrchen gefüllt mit Benzol	$= 0{\cdot}7804\,g$
„ leer	$= 0{\cdot}6794\,g$
Gewicht des Benzols	$= 0{\cdot}1010\,g$
Spezifisches Gewicht des Benzols bei 23° bestimmt im grossen Pyknometer	$= 0{\cdot}876$
Volum des Röhrchens $= \frac{0{\cdot}1010}{0{\cdot}876}$	$= 0{\cdot}1153$ ccm
Gewicht der $BaBr_2 + 2$ aq.-Krystalle	$= 0{\cdot}3471\,g$
Röhrchen + Krystalle + Benzol	$= 1{\cdot}0526\,g$
Volum des Benzols $= \frac{1{\cdot}0526 - (0{\cdot}6794 + 0{\cdot}3471)}{0{\cdot}876}$	$= 0{\cdot}0298$ ccm
Volum der Krystalle $= 0{\cdot}1153 - 0{\cdot}0298$	$= 0{\cdot}0855$ ccm
Spezifisches Gewicht der Krystalle $= \frac{0{\cdot}3471}{0{\cdot}0855}$	$= 4{\cdot}060$

Eine zweite Bestimmung ergab 3·965.

Die früher (S. 202) angegebenen Bestimmungen mittelst Schwebens mit Schwimmer ergaben das spezifische Gewicht 3·827 mit einer Unsicherheit von höchstens einigen Einheiten der dritten Dezimale.

Die Methode des ganz kleinen Pyknometers liefert also sogar bei den genauesten Arbeiten ganz fehlerhafte Resultate, wobei selbst die erste Dezimale nicht genau ist.

Selbstverständlich bekommt man bei grösseren Pyknometern und vielen oder grossen und reinen Krystallen bedeutend bessere Resultate. In diesen Fällen thut man jedoch viel besser, das spezifische Gewicht an den grossen Krystallen mittelst eines Schwimmers zu bestimmen, indem man alsdann eine fast bis in die dritte Dezimale reichende Genauigkeit erhält.

Ich glaube durch die angestellten Versuche genügend bewiesen zu haben, dass die Bestimmung des spezifischen Gewichts von spezifisch schweren Körpern durch Schweben mittelst eines Schwimmers in einer schweren Flüssigkeit, obwohl bei weitem nicht so genau wie die Bestimmung der leichten Körper mittelst direkter Schwebung in der Flüssigkeit, doch jedenfalls die mit den jetzigen Mitteln erreichbare höchste Genauigkeit besitzt und den bis jetzt angewendeten Verdrängungsmethoden unbedingt vorzuziehen ist.

Die Molekulargrösse des Aluminiumchlorids.

Von

L. F. Nilson und Otto Pettersson.

(Mit 2 Holzschnitten.)

In einer früheren Arbeit[1]) haben wir die Dampfdichte des Aluminiumchlorids zwischen der Siedetemperatur des Schwefels und 1260° nach dem Gasverdrängungsverfahren bestimmt. Die Resultate dieser Bestimmungen lassen sich in aller Kürze folgendermassen zusammenfassen:

1. Das Aluminiumchlorid erreicht erst einige hundert Grad oberhalb seiner Siedetemperatur vollkommenen Gaszustand und hat dann eine Gasdichte $\sigma = 4{\cdot}55$, welche mit derjenigen für $AlCl_3$ berechneten, $\sigma = 4{\cdot}60$, sehr genau übereinstimmt.

2. Diese Gasdichte erhält sich konstant zwischen etwa 800° bis 1000°, wie die von uns gefundenen Werte beweisen:

$$\sigma = 4{\cdot}54 \text{ bei } 835°$$
$$\sigma = 4{\cdot}56 \text{ „ } 943°.$$

3. Bei noch höher gesteigerter Temperatur zeigt sich eine deutlich nachweisbare Abnahme, wie man aus den folgenden Zahlen ersieht:

$$\sigma = 4{\cdot}27 \text{ bei } 1117°$$
$$\sigma = 4{\cdot}25 \text{ „ } 1244°$$
$$\sigma = 4{\cdot}28 \text{ „ } 1260°.$$

Von dieser Abnahme der Dichte glaubten wir indessen nicht auf ein durch die Hitze verursachtes Zerfallen des Moleküls $AlCl_3$ in ein niederes Chlorid und freies Chlor unbedingt schliessen zu können, weil wir bemerkten, dass die Platinwände des Eimerchens und des Reservoirs, in denen die Erhitzung stattfand, bei so hohen Wärmegraden von dem Chloriddampf angegriffen wurden. Beim Ausspülen der Platingefässe mit Wasser nach der Operation fanden wir nämlich kleine Mengen eines dunklen Pulvers, worin sich sowohl Platin als Aluminium nachweisen liessen. Ausserdem erschien uns die Existenz eines niedrigeren Chlorids

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 459. 1887; Öfversigt af k. swenska Wetenskaps Akademiens Förhandlingar 1887, Nr 8.

$AlCl_2$ ziemlich zweifelhaft, da es uns, ebensowenig wie Friedel und Roux,[1]) gelingen wollte, dasselbe durch Erhitzen des Trichlorids mit Aluminium in zugeschmolzenen Röhren zu synthetisieren.

4. Bei Temperaturgraden unter 800° unterliegt der Aluminiumchloriddampf einer allmählichen Kondensation, die sich durch Wachsen des spezifischen Gewichts mit sinkender Temperatur kund giebt. Mit Hilfe des Gasverdrängungsverfahrens konnten wir diese Zunahme der Dampfdichte nur bis zur Siedetemperatur des Schwefels bei etwa 440° verfolgen, wo wir die Dichte $\sigma = 7{\cdot}79$ fanden.

Aus den erwähnten Thatsachen schlossen wir, dass das Aluminiumchlorid im wirklichen Gaszustande aus Molekülen der Zusammensetzung $AlCl_3$ besteht und dass das Aluminiummetall demzufolge ein dreiwertiges Element ist; aber obgleich das Zunehmen der Dampfdichte bei Erniedrigung der Temperatur bis zu dem Werte $\sigma = 7{\cdot}79$ konstatiert wurde, hielten wir es doch für ganz unwahrscheinlich, dass das Chlorid zwischen irgend welchen Temperaturgrenzen einen Gaszustand dauernd würde annehmen können, charakterisiert durch die doppelte Dichte $\sigma = 9{\cdot}20$ und die Molekularformel $Al_2Cl_6 = 266{\cdot}3$.

Unsere Studien über das Verhalten der Chloride übriger Grundstoffe der dritten Gruppe: $InCl$, $InCl_2$, $InCl_3$; $GaCl_2$, $GaCl_3$, sowie auch des Chromchlorids $CrCl_3$, deren Resultate in einer späteren Abhandlung[2]) veröffentlicht sind, haben seitdem die oben wiedergegebenen Schlussfolgerungen hinsichtlich des Aluminiumchlorids bestätigt und erweitert. Wäre nicht in dem letztverflossenen Jahre die Frage nach der Valenz des Aluminiums und der Dampfdichte seiner flüchtigen Verbindungen wiederum in den Vordergrund gezogen durch die Arbeiten mehrerer französischer wie deutscher Forscher,[3]) so hätten wir deshalb nicht mehr dieses Gebiet betreten oder weiter bearbeitet. Die hier vorliegende Untersuchung ist besonders durch die im vorigen Jahre veröffentlichte Arbeit von Friedel und Crafts[3]) veranlasst.

In einer Reihe von Versuchen bestimmten die französischen Gelehrten

---

[1]) Comptes rendus **100**, 1191. 1885.

[2]) Bihang till k. swenska Wetenskaps Akademiens Handlingar **14**, Nr. 6. 1888. Diese Zeitschr. **2**, 657. 1888; Ann. de chim. et de phys. (6) **15**, 545; Journ. of the chem. Soc. **53**, 814.

[3]) L. Roux et E. Louise: Comptes rendus **106**, 73 et 602; Bull. soc. chim. **50**, 497. 1888. W. Grünewald und V. Meyer: Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 701. 1888. C. Friedel und J. M. Crafts: Comptes rendus **106**, 1764. 1888. A. Combes: Bull. soc. chim. **51**, 343. 1889. F. Quincke: diese Zeitschr. **3**, 164. 1889.

die Dampfdichte des Aluminiumchlorids nach Dumas' Prinzip zu $\sigma = 9{\cdot}69$ bis $8{\cdot}31$ bei Wärmegraden zwischen 218° und 433° und schlossen daraus:

1. dass die Dampfdichte des Chlorids zwischen den genannten Temperaturgrenzen konstant ist und der Zusammensetzung Al_2Cl_6 mit $\sigma = 9{\cdot}20$ entspricht, welche demnach als die wahre Molekularformel der Verbindung anzusehen ist;

2. dass Dampfdichtebestimmungen nach Dulongs Prinzip oder dem Gasverdrängungsverfahren nicht dasselbe Vertrauen wie Bestimmungen nach Dumas' Prinzip verdienen, weil in jenem Falle der Dampf sich in einer Atmosphäre von indifferentem Gas entwickelt, welche sich dem Dampf gegenüber wie ein luftleerer Raum verhält. Da Dampfdichtebestimmungen unter vermindertem Druck kleinere Werte, als unter normalem Druck geben, so konnten die Bestimmungen, welche wir nach dem Gasverdrängungsverfahren ausgeführt hatten, uns nur zu niedrige Werte gegeben haben.

Mit diesen Worten glauben wir die hauptsächlichsten Resultate der Arbeit von Friedel und Crafts angegeben zu haben.

In einem Punkte stimmt unsere Erfahrung mit ihrer Ansicht überein, nämlich darin, dass die Bestimmungen nach den beiden verschiedenen Prinzipien unter gewissen Umständen bedeutende Differenzen geben müssen und dass dann diejenigen nach Dumas allein als richtig zu betrachten sind. Es giebt nämlich für jede Substanz, welche als Dampf existieren kann, gewisse Temperaturintervalle, welche wir fernerhin als die Dissociationsgebiete des Dampfes bezeichnen wollen, welche sich dadurch kennzeichnen, dass die Dampfdichte nicht konstant ist, sondern mit steigender Temperatur abnimmt. Durch Untersuchungen von Cahours, Bineau, A. Naumann, Horstmann und vielen anderen Forschern wissen wir, dass der Dampf innerhalb der Temperaturgrenzen eines solchen Dissociationsgebietes sich nicht unabhängig von dem Drucke verhält: Die Dampfdichte ist dann eine Funktion von dem Druck. Für solche Temperaturintervalle gilt die Bemerkung von Friedel und Crafts, dass Dumas' Methode einzig und allein die wahre Dampfdichte angiebt und dass das Gasverdrängungsverfahren immer kleinere Werte, als jene Methode bei derselben Temperatur und demselben äusseren Druck liefert. Im Laufe vorliegender Untersuchung werden wir Gelegenheit finden, ein eklatantes Beispiel dazu hervorzuheben.

Sobald man aber bei den Versuchen die Temperaturgrenze erreicht hat, oberhalb welcher die Dampfdichte konstant bleibt, erhält man unserer Erfahrung nach ganz dieselben Resultate, ob man nach Dulongs oder nach Dumas' Prinzip arbeitet. Etwaige Discrepanzen beruhen nur

auf Mangel an Genauigkeit in der Arbeit und Beobachtung oder auf unzweckmässiger Anordnung der Apparate. Theoretisch ist es klar, dass der Dampf von dem Augenblicke an, wo sein spezifisches Gewicht von der Temperatur unabhängig wird, sich im vollkommenen Gaszustand befindet. Aber das spezifische Gewicht eines vollkommenen Gases ist auch von dem Drucke unabhängig und es ist für die Bestimmung der Quantität σ ganz gleichgültig, ob das Gas, wie es der Fall ist nach Dumas' Verfahren, das Gefäss ganz ausfüllt, oder ob es sich darin wie im Gasverdrängungsapparate mit einem indifferenten Gas mischen kann. Nun lässt sich bekanntlich die Molekulargrösse nur aus solchen spezifischen Gewichtsbestimmungen berechnen, welche innerhalb derjenigen Temperaturgrenzen gemacht sind, wo die Substanz sich im wirklichen Gaszustande befindet, denn nur unter dieser Bedingung gilt die Regel von Avogadro. Unter solchen Verhältnissen geben die beiden Methoden identische Resultate. Deshalb ist es nicht richtig, wenn man mit Friedel und Crafts dem einen oder andern Prinzip ausschliesslich den Vorrang giebt, wenn es sich um die Feststellung der chemischen Zusammensetzung flüchtiger Verbindungen handelt. Beide verdienen in der That dasselbe Vertrauen, sofern man die Versuche richtig auszuführen versteht und die Molekularformel nicht aus anderen Bestimmungen berechnet als solchen, wo die Dampfdichte sich zwischen ziemlich weit entfernten Temperaturgrenzen konstant erhalten hat. Alle anderen Bestimmungen fallen in die Dissociationsgebiete des Dampfes und haben — obwohl in hohem Grade interessant für die Kenntnis des physikalischen und chemischen Verhaltens der Substanz — gar keinen Wert für die Feststellung ihrer chemischen Molekularformel.

Zum Studium des Dissociationsgebietes eignet sich Dumas' Prinzip allerdings besser als Dulongs, weil für eine bestimmte Temperatur und einen bestimmten Druck der Wert der entsprechenden Dampfdichte sich nach demselben exakt ermitteln lässt. Das Gasverdrängungsverfahren zeigt zwar ebenso scharf wie Dumas' Methode an, dass der Dampf bei der fraglichen Temperatur sich in Dissociation befindet; da aber der innere Druck — Partialdruck — des Dampfes kleiner ist als der äussere, erfährt man durch den Versuch nicht, welche Dampfdichte dem bekannten äusseren Druck entspricht, sondern erhält einen kleineren Wert, welcher der Dichte bei einem geringeren, nicht genau bestimmbaren Druck entspricht. Dieser unbestreitbare Vorteil des Dumasschen Verfahrens wird durch den Nachteil aufgewogen, dass dasselbe bei höheren Temperaturen nicht mehr brauchbar ist, wenigstens nicht ohne bedeutende Verringerung an Genauigkeit. Zwei Umstände sind daran Schuld. Erstens wird bei höheren Temperaturen so viel Gas aus dem Gefäss getrieben, dass

das Gewicht des gasförmigen Inhalts desselben gegenüber dem Gewicht des Gefässes selbst ausserordentlich klein wird; zweitens greifen die Dämpfe, worin man das Gefäss zur Erreichung konstanter Temperaturen oberhalb 500° bis 600° erhitzt, die äussere Oberfläche desselben an. Dies ist unserer Erfahrung nach der Fall z. B. mit Glasgefässen im Dampf von bei 518° siedendem Phosphorpentasulfid und von Zinndichlorid bei 606°. Phosphorsulfid an sich scheint zwar das Glas nicht anzugreifen, da aber die Verbindung beim Versuche unvermeidlich zu Phosphorpentoxyd und Schwefeldioxyd verbrennt, so sieht man ein, dass eine Korrosion des Versuchsgefässes leicht stattfindet. Der Dampf von Zinndichlorid wieder korrodiert schon an sich in hohem Grade gläserne Gefässwände.

Auf der andern Seite kann man bekanntlich das Gasverdrängungsverfahren nur bei Temperaturen, welche ziemlich hoch über dem Siedepunkt der zu untersuchenden Substanz liegen, mit Erfolg anwenden. Die beiden Methoden ergänzen sich demnach gegenseitig, und nur mit Anwendung von beiden ist es möglich, das Verhalten einer flüchtigen Verbindung von dem Siedepunkte ab bis auf die höchsten erreichbaren Temperaturgrade vollständig zu studieren.

Da wir sowohl die Dumassche Methode als das Gasverdrängungsverfahren in der Weise abgeändert hatten, dass die Versuchsfehler bei normaler Ausführung des Versuchs weniger als 1% von dem zu bestimmenden Werte betragen, eine Genauigkeit, welche man im Allgemeinen bisher lange nicht erreicht hat, glaubten wir es der Mühe wert, die Frage nach dem Verhalten des Aluminiumchloriddampfes und der wahren Molekulargrösse der Verbindung durch eingehendes Studium endgültig zu entscheiden.

Aus dem oben Gesagten erhellt, dass diese Arbeit in zwei verschiedene Teile zerfällt.

I. Studium des Verhaltens des Aluminiumchlorids mittelst des Gasverdrängungsverfahrens.

In unserer früheren Arbeit[1]) konstatierten wir, dass Aluminiumchlorid bei Temperaturen unter 800° sich in einem Zustande der Dissociation befindet, indem der Dampf erst bei 835° den normalen Gaszustand erreichte mit $\sigma = 4{\cdot}55$ und einer Molekulargrösse $Al\,Cl_3 = 133$, um bei noch höherer Temperatur als 1000° einer gelinden Zersetzung zu unterliegen, welche möglicherweise spontan sein kann, aber wahrscheinlich eine Folge

[1]) Loc. cit.

der chemischen Einwirkung des Platins auf Aluminiumchlorid bei vollster Glühhitze ist.

Diesmal legten wir besonderes Gewicht auf das Studium der beiden Dissociationsgebiete des Chloriddampfs und variierten die Versuchsbedingungen so viel wie möglich, indem wir einerseits Gefässe aus Glas und Porzellan statt Platin anwendeten, und andererseits ein Erhitzungsverfahren einführten, welches uns erlaubte, die Untersuchung bis auf die höchste bis jetzt erreichbare Weissglut auszudehnen. Da dieses Verfahren sich als sehr zweckmässig erwies und auch von V. Meyer[1]) neulich benutzt und geprüft worden ist, glauben wir, dass eine kurze Beschreibung desselben erwünscht sein könnte.

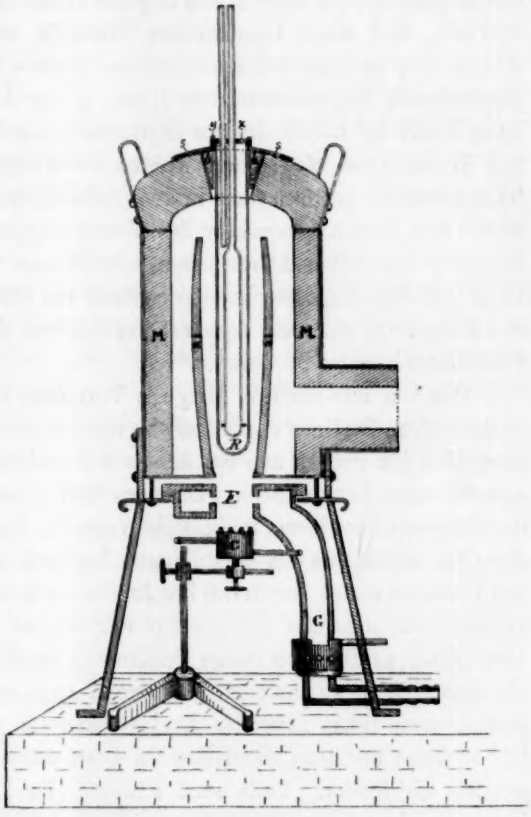


Fig. 1.

Die Darstellungsart der Metallchloride, welche wir bei unseren Versuchen benutzen, ebenso wie die Einrichtung unseres Dampfdichtebestimmungs - Apparates und die Vorrichtung zur gleichzeitigen Messung der Versuchstemperatur[2]) ist schon in früheren Abhandlungen mitgeteilt. Die Neuerung, welche die beigefügte Zeichnung (Figur 1) zu veranschaulichen sucht, betrifft diesmal nur die Erhitzungsvorrichtung in Perrots Ofen. *M* ist ein Ofen aus Muenckes Fabrik mit Gasbrenner *G* und innerer

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 725. 1889.

[2]) Bihang till. k. swenska Wetenskaps Akademiens Handlingar **11**, Nr. 6. 1886; Journ. f. prakt. Ch. (2) **33**, 1. 1886; Ann. de chim. et de phys. (6) **9**, 554. 1886; **15**, 545. 1888; Journ. of the chem. soc. **53**, 814. 1888; diese Zeitschr. **2**, 657. 1888.

Muffel *a* aus feuerfestem Thon. Im Loche des Ofendeckels ist ein konischer Pfropfen *h*, ebenfalls aus feuerfestem Thon, mit cylindrischer Durchbohrung von etwa 55 mm Durchmesser angebracht. Oben am Ofendeckel ruht ein sich demselben genau anschliessender runder Schirm *s* aus dicker Asbestpappe, welcher in seiner Mitte ein Loch von 50 mm Durchmesser hat, um das Schutzrohr *R* aufnehmen zu können. Dieses unten geschlossene Rohr *R* aus Bayeux-Porzellan, welches eine Länge von 380 mm, und einen Durchmesser inwendig von 42 und auswendig von 48 mm hat, ist oben mit einem 30 mm breiten und 5 mm dicken, mittelst Kupferdraht fest verschnürtem Ringe *y* von Asbestpappe umgeben, und kann somit im Loche des am Ofendeckel angebrachten Asbestschirmes *s* frei in den Ofen eingehängt werden. Die Öffnung des Schutzrohres ist beim Versuche mittelst eines in dem Asbestring genau passenden, nur dem Stiele und dem Kompensator des Versuchsapparats Durchgang liefernden Deckel *x* aus dicker Asbestpappe verschlossen. Diese Anordnung und ein Ring mit drei emporstechenden Spitzen von Platindraht am unteren Teil des Reservoirs soll den Apparat verhindern, die glühenden Wände des Porzellanrohres zu berühren.

Das von uns nach V. Meyers Vorgange früher benutzte, an beiden Enden offene Berliner Porzellanrohr wenden wir seit lange nicht mehr an, hauptsächlich weil es uns bei dessen Anwendung nicht möglich war, sehr hohe Hitzegrade zu erzielen. Die neue Einrichtung des Ofens bietet uns vor der früheren Anordnung wesentliche Vorteile. Erstens wird nämlich sowohl der Ofen selbst, als das porzellanene Luftbad, worin der Versuchsapparat frei herunter hängt, durch die beschriebenen Asbestdeckel obenan so genau verschlossen, dass die Temperatur der daraus hervorragenden Teile des Versuchsapparats schon einige Centimeter oberhalb des Ofens kaum höher als diejenige der Zimmerluft ist, wenn man auch bei der allerhöchsten erreichbaren Hitze arbeitet. Und — was von noch grösserer Bedeutung ist — kann zweitens die Hitze im Ofen nunmehr viel höher gesteigert werden als früher. Teils wird nämlich der Zug an sich dadurch weit kräftiger, dass dessen Einströmungsöffnung *E* für Gas und Luft vollkommen frei ist, und teils ist man demzufolge unverhindert, unter derselben eine mit Leuchtgas und komprimierter Luft zu speisende Gebläselampe *G* — wir benutzen eine sechzehnfache aus Rohrbeck-Luhmes Fabrik in Berlin[1]) — einzuschalten, da der Ofen auf diese Weise viel mehr Luft und Gas aufzunehmen vermag als sonst. Ist die Muffel *a* von geeigneten Dimensionen, reguliert man gehörig die eingeblasene Luftquantität, und

[1]) Preisverzeichnis 1883 Nr. 102.

giebt man der Gebläselampe G eine solche Stellung, dass der grösstmögliche Effekt erzielt wird, so strahlt das Innere des Ofens bald in einer so intensiven Weissglut, dass das Auge fast geblendet wird und nicht mehr die im Ofen glühenden Teile zu unterscheiden vermag, wenn man z. B. das Bild derselben in einem untergeschobenen Spiegel auffängt und betrachtet. Nach unserem neuen Verfahren hat ja auch Prof. V. Meyer[1]) sogar eine Hitze von 1730° erreicht, während er früher in Perrots Ofen höchstens 1400° zu erzielen im stande war.

Für die Erhitzung in Zinndichloriddampf wendeten wir ganz einfach ein gewöhnliches Mantelrohr von Glas an, worin das Chlorid mittelst der Flamme von der oben erwähnten Gebläselampe im Sieden erhalten wurde. Der obere Teil des Mantelrohres war dabei mit Asbestpappe umgeben, worin Öffnungen ausgeschnitten waren, welche die Vergasung des Chlorids zu beobachten erlaubten. Der untere Teil des Rohres befand sich im dunklen Rotglühen und wurde dabei unter dem Drucke des schweren Inhalts zwar etwas deformiert, da aber der Chloriddampf keine höhere Temperatur als 606° annimmt,[2]) so konnte man ruhig den Versuch beliebig lange fortsetzen. Sorgt man dafür, dass die Mündung des Mantelrohres sich vor einem kräftigen, direkt im Schornstein angebrachten Abzugventil befindet, so hat man durchaus keine Unannehmlichkeiten von den Zinnchloriddämpfen[3]) zu befürchten. Noch leichter geht eine Er-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 725. 1889.

[2]) H. Biltz und V. Meyer: Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 22 und diese Zeitschr. **2**, 184. 1888.

[3]) Wir halten es nicht für überflüssig diese Einzelheiten unseres Verfahrens hier näher anzugeben, da sie bei künftigen Arbeiten von Nutzen sein können. Hat ja z. B. H. Biltz (diese Zeitschr. **2**, 920), welcher mit Zinnchlorid arbeitete, um in diesem Dampf die Dichte des Schwefels zu bestimmen, neuerdings die grössten Unannehmlichkeiten davon gehabt. Operiert man nach unserer Anweisung, so braucht keine Spur des lästigen Chloriddampfes in das Arbeitszimmer zu kommen.

Wir können nicht umhin, bei dieser Gelegenheit das sehr ungünstige Urteil zurückzuweisen, das derselbe Experimentator in einer Note S. 925 seiner Abhandlung äussert, betreffend den bekannten Norbladschen universellen Gasentwickelungsapparat, ein Urteil, das uns um so mehr befremdet, als wir seit Jahren unter fleissiger Anwendung desselben die in jeder Hinsicht ausgezeichnete Dienste, welche der Apparat in der That leistet, aufs genaueste kennen gelernt haben. In unsern Laboratorien benutzen wir nämlich seit lange keinen anderen Gasentwickelungsapparat; bei dessen stetigem Gebrauch fanden wir, wie ungemein leicht es ist, denselben genau einzustellen und jede beliebige, moderierte wie schnellere Geschwindigkeit eines andauernd gleichmässigen Gasstromes zu erzeugen; wie ausgezeichnet die Hahnenvorrichtungen schliessen und wirken, ohne dass der

hitzung im Dampf von Phosphorpentasulfid in einem gläsernen Mantelrohre vor sich, weil dazu nicht einmal Gebläsefeuer erforderlich ist, sondern nur die Hitze eines Muenckeschen Fünfbrenners, vorausgesetzt, dass man das Rohr gehörig mit Mantel und Schirm von Asbestpapier umgiebt.

In folgender Tabelle I sind sämtliche Dampfdichtebestimmungen zusammengestellt, welche wir nach dem Gasverdrängungsverfahren mit Aluminiumchlorid ausgeführt haben. Die aus unserer früheren Versuchsreihe entnommenen Zahlen sind mit * bezeichnet.

Tabelle 1.

Versuch	Eingewogenes Chlorid g	Verdrängte Kohlensäure von 0° und 0.76 mm ccm	Versuchstemperatur °C.	Gefundene Dampfdichte σ	Bemerkungen
1*	0·1102	11·04	440	7·79	In Schwefeldampf und Glasgefässen; Vergasung langsam
2	0·0859	8·91	440	7·4	
3	0·0963	9·87	440	7·5	
4	0·1071	11·54	518	7·16	In Phosphospentasulfiddampf und Glasgefässen
5	0·1226	13·14	518	7·20	
6	0·0959	13·87	606	5·34	In Zinndichloriddampf und Glasgefäss
7*	0·0873	14·06	758	4·80	In Perrots Ofen und Platingefässen
8*	0·0694	11·82	835	4·54	
9*	0·0650	11·03	943	4·56	
10*	0·0853	15·45	1117	4·27	
11*	0·0419	7·63	1244	4·25	
12*	0·0624	11·28	1260	4·28	
13	0·0559	9·94	etwa 1400	4·26	In Perrots Ofen und Porzellangefässen
14	0·0627	11·88	„ 1600	4·08	

Apparat in geringster Weise für zerbrechlich gehalten werden kann; wie leicht und musterhaft die entstandene Salzlösung (z B. bei der Kohlensäureentwickelung) entleert werden kann, während gleichzeitig neue, frische Säure auf die gasentwickelnde Substanz einzuwirken anfängt, ohne dass der im Apparate schon vorhandene Gasvorrat dabei im mindesten verunreinigt wird; wie niemals sich mehr Gas entwickelt, falls man den Apparat richtig zu handhaben versteht, als das zum Auffangen desselben ebenso wie zum Einräumen der gasentwickelnden Substanz bestimmte Reservoir aufzunehmen vermag; wie rein und besonders wie luftfrei er alle gewöhnliche Gase abzuliefern vermag etc. Kurz gesagt, wir sind immer entzückt, mit demselben zu arbeiten und können nur der Präzision, mit welcher er funktioniert, unsere volle Bewunderung schenken; wir glauben desgleichen, dass es kaum möglich gewesen wäre, unsere Dampfdichtebestimmungen, wenigstens nicht mit der erreichten Genauigkeit, auszuführen, hätten wir nicht Norblads Apparat schon vom Anfang an zur Entwickelung der Kohlensäure und ganz be-

Es sei uns gestattet, hier einige Bemerkungen über den Verlauf dieser Experimente einzuschalten.

Zunächst bemerken wir, dass die Einrichtung unseres Versuchsapparates[1]) — an dem wir sowohl das Niveau des Quecksilbers als das Volumen der verdrängten Kohlensäure nach dem äusserst empfindlichen Ausschlag des daran angebrachten Differentialmanometers ablesen — uns erlaubt, etwaige Änderungen des Dampfdruckes während des Versuches beliebig lange zu beobachten.

Operiert man bei einer Temperatur, wo die Versuchssubstanz eine bestimmte normale Dampfdichte besitzt, z. B. mit Chlorberyllium zwischen 745° und 1500° oder mit Aluminiumchlorid bei etwa 800° bis 1000°, so kann man schon nach Verlauf einiger Sekunden das Quecksilberniveau im Messrohre scharf einstellen, ohne dass dasselbe während der nächstfolgenden drei bis fünf Minuten durch den Druck im Apparate im mindesten verändert wird. Darnach tritt aber eine sehr langsame Kontraktion des Volumens ein, welche man mit Hilfe der für das Quecksilberreservoir angebrachten Schlittenvorrichtung nach den Angaben des Differentialmanometers von Minute zu Minute genau verfolgen und kompensieren kann. Die genannte Kontraktion schreiben wir auf Rechnung einer allmählich stattfindenden Kondensation des Dampfes in den oberen, kälteren Teilen des Cylinderstieles und betrachten einen Versuch nie als abgeschlossen, ehe wir uns überzeugt haben, dass die Volumenverminderung ununterbrochen und regelmässig, etwa mit 0·05 ccm bis 0·10 ccm in jeder Minute, fortschreitet. Bei den Versuchen, welche auf diese Weise verliefen, erhielten wir, wie man aus unseren früheren Publikationen ersehen kann, immer Resultate, die sowohl untereinander als mit dem berechneten Wert bis auf einige Einheiten der zweiten Dezimalstelle übereinstimmen.[2])

sonders zur Erzeugung des wasserfreien Chlorwasserstoffs zu unserer Verfügung gehabt. Nach unserer Meinung macht er jeden anderen vorgeschlagenen Gasentwickelungsapparat entbehrlich oder überflüssig und kann sich auch einer schnellen Einführung in die chemischen Laboratorien erfreuen; obwohl nur kurze Zeit verflossen ist, nachdem der Apparat in der Naturforscherversammlung zu Wiesbaden den Chemikern bekannt wurde, ist doch schon eine ungemein grosse Anzahl aus den Werkstätten Dr. Geisslers Nachfolger, Franz Müller in Bonn a./Rh. bezogen worden.

[1]) Loc. cit.

[2]) Diese von keiner andern Dampfdichtebestimmungsmethode erreichte Genauigkeit verdanken wir:

a) der ausserordentlichen Empfindlichkeit des Indikators oder Differentialmonometers, welcher sichere Ausschläge für weniger als 0·01 ccm giebt;

b) der Anwendung trockener, luftfreier, in Norblads Apparat erzeugter Kohlensäure als Versuchsmedium, worin die Vergasung der Chloride stattfindet;

Arbeitet man wieder zwischen Temperaturgrenzen, bei welchen der Dampf einer Dissociation unterworfen ist, so nimmt der Versuch in der Regel einen etwas veränderten Verlauf. Die Substanz vergast sich und man kann auch das Quecksilberreservoir nach kurzer Zeit wie gewöhnlich scharf einstellen, aber nach einigen Sekunden giebt das Manometer eine Druckzunahme an und man muss das Quecksilberniveau einige, bisweilen mehrere Millimeter senken, ehe sich dauernd ein Gleichgewicht einstellt, welches dann nach einigen Minuten in die schon erwähnte langsame, auf Kondensation beruhende Volumenabnahme übergeht. Bei der Berechnung der Resultate benutzen wir immer die letztere Volumenablesung, indem wir stets den Maximalwert des verdrängten Gasvolumens als endgültig betrachten.

Die erwähnte Erscheinung ist von uns häufig beobachtet worden, aber nur bei solchen Bestimmungen, wo die gefundene Dampfdichte vom normalen Werte abweicht. Die Erklärung derselben liegt in dem von Friedel und Crafts[1]) hervorgehobenen Umstande, dass das schon vergaste Chlorid sich in dem indifferenten Versuchsmedium (Kohlensäure) wie in einem luftverdünnten Raum ausbreitet und dissociiert.

Aus der langen Reihe der oben, Tab. 1, angeführten und nach dem Gasverdrängungsverfahren gewonnenen Resultate geht nun unstreitbar hervor, dass

der Aluminiumchloriddampf sich zwischen 440° und 758° in einem Zustande fortwährender Dissociation befindet und erst bei etwa 800° normalen Gaszustand erreicht, gekennzeichnet durch das spezifische Gewicht 4·60 und die Molekulargrösse $AlCl_3 = 133{\cdot}15$; bei Temperaturen oberhalb 1000° ist das Gas einer gelinden Zersetzung unterworfen, die sowohl von einem Zerfall des Moleküls $AlCl_3$ in ein niedrigeres Chlorid und freies Chlor durch die Hitze, als von einer chemischen Reaktion des Platins auf Aluminiumchlorid herrühren kann.

Wir sind genötigt, die letztere Frage unentschieden zu lassen. Unsere Resultate zeigen, dass die Abnahme der Dampfdichte bei den höchsten Temperaturen ebensowohl unter Anwendung von Porzellan- als von Platinreservoiren erfolgte. Aber auch bei jenen Versuchen war das Chlorid in Röhrchen oder Eimerchen von Platin eingeschlossen und als wir das

---

c) der Darstellung der Versuchssubstanzen durch Erhitzen der resp. Metalle in reinem, trockenem, in Norblads Apparat erzeugtem Chlorwasserstoffgas und Einsublimieren der Chloride in Platinröhrchen, ebenfalls im Kohlensäurestrom. Die Analyse der so dargestellten Präparate zeigte, dass man auf diese Weise reine Chloride ohne jegliche Spur von Oxyd oder Oxychlorid erhält.

[1]) Loc. cit.

in und mit dem Ofen erkaltete Porzellanreservoir mit Wasser ausspülten, fanden wir darin gelöstes freies Chlor und eine kleine Quantität des vorher erwähnten dunklen Pulvers, welches Platin und Aluminium enthält. Leider war es uns nicht möglich, das Platin ganz bei diesen Versuchen auszuschliessen, da eine so wasseranziehende Substanz, wie Aluminiumchlorid, sich nur unter vollständigem Luftabschluss bereiten lässt. Das schon fertige Chlorid wieder in ein Eimerchen von Porzellan einzufüllen, erschien uns durchaus nicht rätlich.

Die neuen Versuche führen also zu ganz demselben Resultate, wie die vorigen; es ist unwiderlegbar, dass zwischen 800° bis 1000° ein Temperaturintervall liegt, wo Aluminiumchlorid eine konstante und der Formel $AlCl_3$ genau entsprechende Dichte hat und dass dieser Wert auch bei der allergrössten Hitze nur sehr wenig abnimmt.

Es erübrigte uns nun zu prüfen, ob das Chlorid, wie Friedel und Crafts[1]) behaupten, auch bei so niederen Temperaturen, wie 210° bis 433°, einen zweiten Zustand von der konstanten Dichte $\sigma = 9{\cdot}20$, entsprechend der Zusammensetzung Al_2Cl_6, hat oder nicht, eine Frage, die aus oben erwähnten Gründen nur durch eine möglichst genaue Untersuchung des Chloriddampfes nach Dumas' Methode entschieden werden kann.

II. Studium des Verhaltens des Aluminiumchlorids bei niederen Temperaturen mittelst Dumas' Methode.

Die von uns benutzte Abänderung des Dumasschen Verfahrens zur Ermittelung der Dampfdichte ist von Otto Pettersson und G. Ekstrand ausgearbeitet und vorher beschrieben.[2]) Da die Methode indessen bisher nur für Flüssigkeiten angewandt wurde, welche Erhitzung an der Luft ohne Zersetzung vertragen können, während wir es hier mit einem festen, sublimierenden Chlorid zu thun haben, welches sich nur in einem völlig trocknen und indifferenten Gase darstellen und vergasen liess, mussten wir wiederum ihr Verfahren etwas verändern. Die beigegebenen Zeichnungen (Fig. 2) veranschaulichen die von uns angewandten Apparate.

Das Chlorid wurde wie gewöhnlich aus metallischem Aluminium und trocknem Chlorwasserstoffgas in gelinder Hitze dargestellt. Die Operation fand in einem Glasgefäss von der angegebenen Form 1 statt.

[1]) Loc. cit.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1191. 1880.

Das Metall befand sich bei *a* und das Chlorid setzte sich unmittelbar vor demselben im Rohre ab. Nachdem das Aluminium in Chlorid übergegangen war, wurde der Salzsäuregasstrom unterbrochen und trockene Kohlensäure durch das Rohr geleitet, bis die Salzsäure vollständig aus dem Röhrensystem verdrängt war. Dann wurde das Chlorid in dem moderierten Kohlensäurestrom vorsichtig weiter sublimiert und bei *b* ein spiralförmig gerolltes Aluminiumblech durch ein untergestelltes, längliches Flämmchen in schwachem Glühen erhalten; darüber und weiter durch die Verengerung bei *x* wurden die Chloriddämpfe getrieben, um sich gleich darnach im kalten Reservoir *m* als schneeweisses Pulver abzusetzen. Nach dem Erkalten schmolz man das Rohr bei *x* und *y* mittelst einer Stichflamme ab und konnte dasselbe in diesem Zustande beliebig lange aufbewahren; gewöhnlich fertigten wir zehn solcher Röhren auf einmal an. Das Reservoir *m* hatte eine Kapazität von etwa 100 ccm, *n* von etwa 15 ccm und der fein ausgezogene Stiel dazwischen einen Durchmesser von etwa 1 mm.

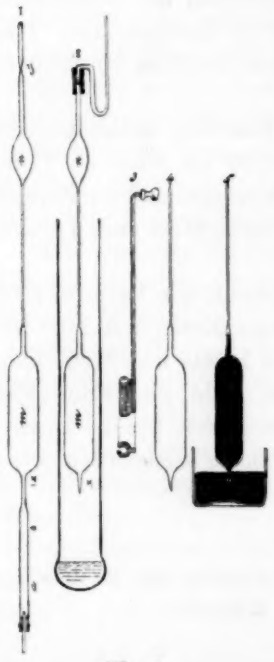


Fig. 2.

Mittelst eines am oberen Rande des Mantelrohrs hängenden Gestelles, das entweder von Platindraht oder, bei den Versuchen in Schwefel- und Antimontrijodiddampf, von dünnen Glasstäben (Dreieck mit emporsteigenden, oben umgebogenen Stäbchen) gefertigt war, wurde das Versuchsrohr darin, wie die Fig. zeigt, in geeigneter Höhe angebracht. Sobald die Dämpfe der im Mantelrohre siedenden Substanz das Reservoir *m* erreichten, machte man mittelst eines Diamants oder Glasmessers bei *y* einen Ritz, sprengte die Rohrspitze mittelst eines glühenden Glasstabes ab und schob dann ein U-förmiges Röhrchen mittelst eines Kautschukschlauches darauf. Wenn die Dämpfe der siedenden Flüssigkeit im Mantelrohre höher aufstiegen, fing das Aluminiumchlorid an, sich zu vergasen und füllte allmählich das Reservoir *m*. Sobald die Chloriddämpfe den eng ausgezogenen Stiel des Rohres erreichten, war grosse Vorsicht vonnöten, dass derselbe sich nicht verstopfte. Ein kleiner, hohler, eiserner Cylinder 3 mit Eisenstiel und hölzerner Handhabe wurde im schwach glühenden Zustande von oben längs des engen Stiels des Versuchsrohres geschoben oder gezogen und das kapillare Rohr da-

durch so heiss gehalten, dass das überschüssige Chlorid (wir wendeten immer etwa 2·2 g Chlorid an) in das obere kleine Reservoir *n* hineinsublimierte. Diese Operation wurde mehrfach wiederholt, damit keine Spur festen Chlorids in den engen Rohrteilen zurückblieb. Sobald die Dämpfe der siedenden Flüssigkeit sich oben nahe an der Mündung des Mantelrohres kondensierten, schoben wir rasch Schirme von Asbestpapier über die Mündung, welche unmittelbar vor einem guten Abzug sich befand, und schmolzen dann mit einer Stichflamme das enge Rohr ab.

Nach dem Erkalten wurde das Versuchsrohr aufs sorgfältigste gereinigt, dann gewogen und das Chlorid, welches sich in dem engen Stiel desselben abgesetzt hatte, mittelst einer Spiritusflamme in die weitere Abteilung *m* getrieben und dann die untere Spitze unter Quecksilber 5 geöffnet. Dies geschah in der Weise, dass man mit einem Diamant oder Glasmesser einen feinen Ritz in die äusserste, ziemlich fein ausgezogene Spitze anbrachte und dieselbe darnach unter Quecksilber mit den Fingern vorsichtig abbrach. Die abgebrochene Glasspitze wurde sorgfältig gereinigt und für die folgende Wägung aufgehoben; falls Glasscherben beim Abbrechen der Spitze sich abgelöst hatten, was indessen sehr selten der Fall war, wurden sie sorgfältigst auf der Oberfläche des Quecksilbers aufgesucht und zusammen mit der Spitze aufbewahrt und weiter behandelt.

Das Quecksilber stieg in das Glasrohr hinauf und füllte dasselbe bis auf den kleinen Raum in dem engen Stiel, wo die darin noch vorhandene Kohlensäure sich ansammelte. Nachdem man mit dem Kathetometer die Höhe der oberen kapillaren Spitze des Versuchsrohres ebenso wie den Stand des Quecksilbers im Versuchsrohre und in der Wanne abgelesen hatte, waren alle nötigen Daten bekannt, um den Inhalt des von der rückständigen Kohlensäure gefüllten Raumes nachher auszumessen und daraus die Gewichtsmenge derselben zu berechnen. Das Volumen der im Versuchsrohr noch befindlichen Kohlensäure wurde gewöhnlich zwischen 0·3 und 0·7 ccm gefunden. Die darauf bezügliche Korrektion[1]) des spezifischen Gewichts des Aluminiumchlorids beträgt oft nur einige Einheiten in der zweiten Dezimalstelle.

Weiterhin wurde nun die oberste feine Spitze des Kapillarrohres mit der Vorsicht abgeschnitten, dass kein Glasscherbchen dabei verloren ging,

[1]) Das Verhältnis zwischen Chlorid und Kohlensäure kann man auch auf verschiedene andere Weisen ermitteln, z. B. durch Wägen der in das Versuchsrohr eingezogenen Quecksilbermenge oder durch gewichtsanalytische Bestimmung von darin befindlichem Chlor und Aluminium. Wir haben alle diese Methoden probiert; erhielten aber die genauesten Resultate nach dem oben angegebenen Verfahren.

das Quecksilber floss dann aus, statt dessen wurde destilliertes Wasser in das Versuchsrohr aufgesogen, dasselbe inwendig und auswendig sorgfältig gereinigt und getrocknet, und zusammen mit den Glasspitzen gewogen.

Die Differenz zwischen dieser und der früheren Wägung ist das scheinbare Gewicht des Aluminiumchlorids und der Kohlensäure $= q_1$.

Durch das nunmehr unten und oben offene Versuchsrohr leiteten wir dann einen Strom trockner Luft und schmolzen hierauf die untere Spitze rasch wieder zu. Alsdann wurde es wiederum in ganz ähnlicher Weise wie vorher in dem Mantelrohre erhitzt, dann gereinigt und endlich wieder gewogen.

Die Differenz zwischen dieser und der nächst vorhergehenden Wägung ist das scheinbare Gewicht der Luft $= r_1$, und natürlich immer negativ.

Schliesslich wurden die äussersten Spitzen des Rohres noch einmal wie vorher abgebrochen und das Rohr mit destilliertem Wasser von bekannter Temperatur gefüllt und damit gewogen.

Aus dieser Wägung berechneten wir das innere Volumen des Versuchsrohres $= W$.

Hinsichtlich der beschriebenen Operationen brauchen wir nur noch hinzuzufügen, dass der Stand des Barometers jedesmal notiert wurde und dass alle Wägungen durch Substitution in der Weise vorgenommen wurden, dass das wohl gereinigte und getrocknete Dampfdichtebestimmungsrohr auf der linken Wagschale durch ein beinahe ebenso grosses Glasrohr von derselben Form und Glassorte, aber von etwas dünnerem und demnach leichterem Material als Tara [1]) auf der rechten Wagschale kompensiert wurde. Die Differenz wurde durch Gewichtsstücke auf der rechten Schale genau equilibriert. Nachdem ein vollkommen konstantes Gleichgewicht hergestellt war, was eine halbe bis eine ganze Stunde oder mehr nach der Erhitzung und Reinigung des Versuchsrohres dauern konnte, wurde das Rohr von der linken Schale weggenommen und durch sorgfältig geprüfte und justierte Gewichtsstücke von Paul Bunges Nachfolger Herzberg & Kuhlmanns Institut in Hamburg ersetzt, die Temperatur und der Barometerstand notiert.

---

[1]) Das als Tara dienende Gefäss hatte oben eine haarfein ausgezogene Spitze an seinem kapillaren Teil. Diese Spitze war offen, wenn das Versuchsrohr im geöffneten Zustand gewogen wurde, wieder zugeschmolzen, wenn das Versuchsrohr geschlossen war. Durch die Anwendung des Tararohres wollten wir also die Gewichtsveränderungen des Versuchsrohres eliminieren, welche auf Temperatur, Feuchtigkeit u. s. w. während der Substitutionswägung beruhen.

Die Ausrechnung der Resultate geschieht folgendermassen:

Das wahre Gewicht eines Körpers ist = sein scheinbares Gewicht + das Gewicht des von ihm verdrängten Luftvolumens.

Das wirkliche (innere) Volumen W des Versuchsrohres bei der fraglichen Temperatur t^0 berechneten wir nach den Wasserwägungen mit Hilfe von Landolt-Börnsteins Tabellen.

Das Gewicht von 1 ccm Luft bei der Temperatur t^0, dem Barometerstand H und dem Feuchtigkeitsgehalt f ist

$$\delta = 0{\cdot}001293\,\frac{H - {}^3/_8 f}{760}\cdot\frac{1}{1+\alpha t}$$

und das Gewicht der verdrängten Luft ist also $= \delta W$.

Es sei ferner:

q_1 = das scheinbare Gewicht des Chlorids + Kohlensäure,
q = das wirkliche Gewicht des Chlorids + Kohlensäure,
r_1 = das scheinbare Gewicht der Luft,
r = das wirkliche Gewicht der Luft,
ε = das Gewicht der Kohlensäure,
ξ = das Gewicht eines äquivalenten Luftvolumens,
s = das spezifische Gewicht der Gewichtsstücke,[1])

so wird

$$q = q_1\left[1 - \frac{1}{s}\delta\right] + W\delta$$

$$r = r_1\left[1 - \frac{1}{s}\delta\right] + W\delta$$

und[2])

$$\sigma = \frac{q-\varepsilon}{r-\xi}.$$

In folgender Tabelle 2 haben wir die Resultate unserer Versuche zusammengestellt.

Wir bemerken hier, dass alle von uns angeführten Versuche in dieser Tabelle aufgeführt sind, eine einzige Bestimmung nur ausgenommen, nämlich den vorläufigen Versuch, welchen wir mit einem Rohre von nur 53 ccm Inhalt in Quecksilberdampf zur Orientierung vornahmen.

Das beim Anfang der Versuche in das Rohr hineinsublimierte Aluminiumchlorid bestand, wie schon bemerkt, aus einem schneeweissen Pulver,

[1]) Den Wert von s nahmen wir = 2·57 an, da diese Gewichtsgrössen mit Aluminiumgewichten bestimmt wurden.

[2]) Falls man den umständlichen Weg einschlägt, jede Wägung für sich auf den luftleeren Raum zu berechnen und daraus die Formel abzuleiten, kommt man zu ganz demselben Resultate..

Tabelle 2.

Versuch	q_1 g	r_1 g	t^0 C	H mm	q g	r g	W ccm	s g	T^0 C	σ	Erhitzung in Dampf von
1	0·56935	— 0·04705	19·0	765·0	0·68595	0·06985	96·894	0·00120[1])	209	9·92	Nitrobenzol
2	0·6064	— 0·0501	18·0	751·4	0·73074	0·07452	104·815	0·00123[2])	209	9·89	
3	0·5121	— 0·0538	17·5	738·0	0·63110	0·06540	100·813	0·00110[2])	250	9·65	Eugenol
4	0·5019	— 0·0517	18·2	738·0	0·61860	0·06530	99·386	—	250	9·56	
5	0·5418	— 0·0542	17·3	762·8	0·66497	0·06920	102·338	0·00061[3])	250	9·64	
6	0·4560	— 0·05805	19·0	751·5	0·57389	0·05984	99·845	—	301	9·58	Diphenylamin
7	0·4345	— 0·05505	20·0	750·0	0·54686	0·05731	95·245	—	301	9·54	
8	0·46915	— 0·0597	19·0	768·0	0·59081	0·06196	100·470	—	301	9·53	
9	0·4992	— 0·0620	16·8	745·0	0·62763	0·06663	109·063	0·00181	301	9·56	
10	0·4282	— 0·0703	15·9	759·0	0·55919	0·06100	108·112	0·00122	357	9·27	Quecksilber
11	0·4004	— 0·0644	17·1	760·0	0·52098	0·05641	99·936	0·00078	357	9·30	
12	0·4294	— 0·0703	19·1	762·8	0·55860	0·05997	107·570	0·00083	357	9·38	
13	0·3913	— 0·06285	18·8	762·8	0·50818	0·05420	97·228	0·00061	357	9·43	
14	0·3855	— 0·0725	20·1	770·0	0·51528	0·05745	107·505	0·00086	401	9·04	Antimontrijodid[4])
15	0·3830	— 0·07205	20·5	770·0	0·51195	0·05708	106·816	0·00081	401	9·04	
16	0·3770	— 0·0710	20·5	770·0	0·50422	0·05636	105·219	0·00054	401	8·99	
17	0·3103	— 0·0684	20·1	770·0	0·42753	0·04898	97·192	0·00083	440	8·81	Schwefel
18	0·3188	— 0·0705	20·2	770·0	0·43954	0·05040	100·001	0·00065	440	8·78	

[1]) Bestimmt durch die Gewichtsanalyse des Aluminiumchlorids. [2]) Bestimmt durch Wägung des Quecksilbers.

[3]) Alle übrigen Zahlen von dieser ab sind nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten.

[4]) Diese Verbindung siedet nach luftthermometrischen, von J. P. Cooke und W. Z. Bennet ausgeführten, Messungen bei 400°—401° (Chem. News **44**, 255. 1881); unser im Dampfe erhitztes Rohr liess sich mittelst konzentrierter Salzsäure sehr leicht reinigen.

und nachdem das Dampfdichtebestimmungsrohr nach vollendeter Operation geschlossen und abgekühlt war, schied es sich an dessen Wänden in wohlausgebildeten Kryställchen ab. Als die Verbindung in destilliertem Wasser gelöst wurde, sahen wir bisweilen einige leichte, schwarze Flocken in der Flüssigkeit herumschwimmen. Wovon diese Erscheinung herrührte, ob von Unreinheiten in dem angewandten Aluminiummetall, oder von einer chemischen Einwirkung des Aluminiumchloridgases auf die Glaswände, wissen wir nicht. Wie dem auch sein möchte, jedenfalls war die beobachtete dunkle Substanz äusserst unbedeutend und gänzlich unbestimmbar mittelst der Wage.

Die Reinheit des bei unseren Versuchen angewandten Chlorids geht ausserdem aus folgender Analyse hervor, welche mit einem nach der oben angegebenen Methode dargestellten Präparate vorgenommen wurde.

Analyse des Aluminiumchlorids.

1. 0·6595 g in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen eingewogenes Chlorid wurden in Wasser gelöst und durch Behandlung mit etwas überschüssiger, vollkommen reiner, verdünnter Schwefelsäure in Sulfat übergeführt; die Lösung lieferte nach Abdampfen zur Trocknis einen Rückstand, welcher nach Glühen im Gebläsefeuer 0·2528 g Thonerde, entsprechend 0·13409 g Aluminium, hinterliess.

2. 0·6336 g ergaben mit Silbernitrat 2·0404 g Chlorsilber, enthaltend 0·50457 g Chlor.

Oder prozentisch:

		berechnet.		gefunden.
Aluminium	$Al =$	27·04	— 20·31	20·33
Chlor	$Cl_3 =$	106·11	— 79·69	79·64
		133·15	100·00	99·97

Wie man aus der Tabelle 2. ersieht, nimmt die Dampfdichte des Aluminiumchlorids zwischen 209° und 440° stetig und beinahe regelmässig mit steigender Temperatur ab:

Erhitzung in Dampf von	Temperatur	Dampfdichte im Mittel
Nitrobenzol	209	9·90
Eugenol	250	9·62
Diphenylamin	301	9·55
Quecksilber	357	9·34
Antimontrijodid	401	9·02
Schwefel	440	8·79

Die theoretische Dichte, welche der Molekularformel Al_2Cl_6 entsprechen sollte, ist = 9·20.

Wir können also die Beobachtungen von Friedel und Crafts insofern bestätigen, dass Aluminiumchlorid zwischen den angeführten Temperaturgraden wirklich die Dampfdichte $\sigma = 9{\cdot}20$ erreicht; aber dieser Wert, der nur bei Wärmegraden etwas oberhalb des Siedepunktes des Quecksilbers gilt, kann durchaus nicht als Grundlage für die Molekularformel Al_2Cl_6 angenommen werden, denn das Aluminiumchlorid hat innerhalb dieser Temperaturgrenzen kein Gebiet von konstanter Dampfdichte, sondern befindet sich dann nur in fortwährender Dissociation. Schon etwa 50° oberhalb und unterhalb des Siedepunktes des Quecksilbers — bei 401° und 301° — ist das spezifische Gewicht seines Dampfes, wie man sieht, um resp. 0·2 und 0·35 gesunken oder erhöht, und zwischen 209° und 440°, wo dasselbe nach Friedel und Crafts konstant sein sollte, ändert es sich nicht weniger als um eine ganze Einheit, eine Quantität, welche bei der von uns angewandten Versuchsmethode weit ausserhalb der möglichen Fehlergrenzen fällt.

Auf Grund der gewonnenen Versuchsergebnisse können wir also die streitige Frage über die wahre Molekularformel des Aluminiumchlorids und die Valenz des Aluminiums folgendermassen beantworten:

1. Das Aluminiumchlorid befindet sich von seiner Siedetemperatur an in stetiger, mit der Hitze wachsender Dissociation, und erreicht erst oberhalb 800° vollkommenen Gaszustand; dann entspricht das spezifische Gewicht seines Dampfes aufs genaueste der Formel $AlCl_3$ und weicht auch in der allerhöchsten erreichbaren Hitze nur unbedeutend davon ab.

2. Aus diesem Verhalten des Chloriddampfes folgt unbestreitbar, dass das Aluminium ein dreiwertiges Element ist.

Wie man aus den oben mitgeteilten Tabellen ersehen kann, haben wir die Dampfdichte des Aluminiumchlorids bei der Siedetemperatur des Schwefels, bei 440°, sowohl nach Dulongs wie nach Dumas' Prinzip bestimmt. Das Resultat dieser Bestimmungen ist sehr lehrreich in Bezug auf die Ansichten über die Leistungsfähigkeit beider Methoden auf dem Dissociationsgebiete.

Die Siedetemperatur des Schwefels ist überhaupt der niedrigste Wärmegrad, wo man mit Aluminiumchlorid nach dem Gasverdrängungsverfahren arbeiten kann. Die dabei stattfindende Vergasung erfolgt langsam, und die in dieser Abhandlung näher beschriebenen Erscheinungen, welche dem Dissociationsgebiet, und ganz besonders dessen unterem Teile angehören, stellen sich ein. Auch die gewöhnliche musterhafte Übereinstimmung der Resultate untereinander bleibt bei so niedriger Temperatur aus. Bei 440° erhielten wir nämlich in drei Versuchen folgende Werte für die Dichte:

	1	2	3
$\sigma =$	7·8	7·4	7·5

während zwei Versuche nach Dumas' Methode uns ergaben:

	1	2
$\sigma =$	8·81	8·78

Wollte man die Variation der Dampfdichte einer sich dissociierenden Substanz nach den Resultaten der beiden Methoden graphisch aufzeichnen, würde man demzufolge keine zusammenhängende Kurve, sondern zwei verschiedene Kurven erhalten. Über die Ursache dazu stimmen wir, wie oben schon erwähnt, mit Friedel und Crafts vollkommen überein.

Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren.

Von

Svante Arrhenius.

Die Geschwindigkeit der Reaktionen, welche von Elektrolyten (Säuren und Basen) bewirkt werden, steht in einem sehr engen Zusammenhange mit der elektrischen Leitfähigkeit derselben. Aus theoretischen Gründen wurde Proportionalität zwischen diesen beiden Grössen angenommen[1]), und die nachher ausgeführten experimentellen Bestimmungen[2]) zeigten, dass dies annähernd der Fall ist. Jedoch konnte diese Beziehung nicht strenge aufrecht erhalten werden. Nachdem man die Möglichkeit gefunden hatte, den Dissociationsgrad zu berechnen, lag es nahe, zu versuchen, ob nicht Reaktionsgeschwindigkeit und Menge von wirksamen Jonen proportional seien, wie in erster Annäherung zu erwarten war; dies ist aber unterblieben, da die Beziehung auch in dieser Form keine streng gültige ist. Eine andere ins Auge springende Schwierigkeit, welche möglicherweise mit dem Mangel an Proportionalität zusammenhängt, ergiebt sich aus der Thatsache, dass die Reaktionsgeschwindigkeit (z. B. bei Inversion von Rohrzucker etc.), welche der Theorie nach von den Jonen des anwesenden Elektrolyten bewirkt wird, unter Umständen (durch Zusatz von Neutralsalzen) zunehmen kann, obgleich die Anzahl der wirksamen Jonen abnimmt. Da die Frage nach der Art des Zusammenhanges zwischen Anzahl der wirkenden Jonen und Reaktionsgeschwindigkeit von nicht unbedeutendem theoretischen Interesse ist, so habe ich versucht, diese Frage für einen der am meisten studierten Fälle, Inversion von Rohrzucker durch Säuren, unter Zuziehung von den vielen schon gemachten Versuchen zu einigen eigens für die Diskussion von mir neu ausgeführten einheitlich zu beantworten.

1. Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Geschwindigkeiten der bisher in dieser Beziehung untersuchten Reaktionen werden sehr stark durch steigende Temperatur befördert.

[1]) **Arrhenius**: Bihang der Stockholmer Akad. **8**, Nr. 14, S. 60. 1884.

[2]) **Ostwald**: Journ. f. prakt. Ch. (2) **30**, 95. 1884; Lehrbuch **2**, 823. 1887.

Diejenigen, welche bei gewöhnlicher Temperatur untersucht sind, sind einer Relation unterworfen von der Form:

$$\varrho_{t_1} = \varrho_{t_0} \cdot e^{A \cdot (T_1 - T_0) : T_0 T_1}, \qquad (1)$$

wo ϱ_{t_1} und ϱ_{t_0} die Reaktionsgeschwindigkeiten bei zwei Temperaturen t_1 und t_0, A eine Konstante, und T_0 resp. T_1 die absoluten Temperaturen sind. Ich will zuerst an Beispielen zeigen, wie genau sich diese Formel der Wirklichkeit anpasst, um nachher eine Auslegung der wahrscheinlichen physikalischen Bedeutung der Formel zu geben.

Es sind bei niederer Temperatur nur vier Reaktionsgeschwindigkeiten untersucht, wovon wir in den nächsten Tabellen Auskunft geben. In der ersten Kolumne steht die Temperatur, in der zweiten die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit ϱ beob., in der dritten die nach Formel (1) berechneten ϱ ber.$_1$, und in der vierten die nach verschiedenen von den Experimentatoren versuchten empirischen Formeln berechneten ϱ ber.$_2$.

1. Einwirkung von Kaliumchlorat auf Ferrosulfat bei Anwesenheit von Schwefelsäure. Hood, Phil. Mag. (5) **20**, 1885. Empirische Formel $\varrho_t = \varrho_{10} \cdot (1{\cdot}093)^{t-10}$. In Formel (1) sind die Konstanten: $t_0 = 14$; $\varrho_0 = 1{\cdot}46$; $A = 7695$.

t	ϱ beob.	ϱ ber.$_1$	ϱ ber.$_2$
10	1·00	1·00	(1·00)
12	1·21	1·21	1·19
14	1·46	(1·46)	1·43
16	1·73	1·76	1·70
18	2·11	2·11	2·04
20	2·51	2·54	2·43
22	2·96	3·02	2·91
24	3·59	3·62	3·47
28	5·08	(5·08)	4·96
30	6·04	6·04	5·92
32	7·15	7·11	7·07

Die eingeklammerten Werte von ϱ ber.$_1$ haben als Ausgangspunkte für die Berechnung gedient, und sind daher gleich den beobachteten Werten.

2. Einwirkung von Natronlauge auf Äthylacetat (Saponifikation). Warder, Berl. Ber., **14**, 1365 (1881). Empirische Formel: $(7{\cdot}5 + \varrho)(62{\cdot}5 - \tau) = 521{\cdot}4$. Die Konstanten von der Formel (1) sind: $t_0 = 7{\cdot}2$; $\varrho_0 = 1{\cdot}92$; $A = 5579$.

t	ϱ beob.	ϱ ber.$_1$	ϱ ber.$_2$
3·6	1·42	1·48	1·35
5·5	1·68	1·70	1·64
7·2	1·92	(1·92)	1·93

t	ϱ beob.	ϱ ber.$_1$	ϱ ber.$_2$
11·0	2·56	2·51	2·63
12·7	2·87	2·82	2·97
19·3	4·57	4·38	4·57
20·9	4·99	4·86	5·03
23·6	6·01	5·78	5·91
27·0	7·24	7·16	7·19
28·4	8·03	7·81	7·79
30·4	8·88	8·82	8·74
32·9	9·87	10·24	10·11
34·0	10·92	(10·92)	10·79
35·0	11·69	11·60	11·46
37·7	13·41	13·59	13·52

3. Inversion von Rohrzucker.

a) Urech, Berl. Ber. **16**, 765; **17**, 2175 (1884). Konstanten der Formel (1): $t_0 = 10$; $\varrho_0 = 0{\cdot}217$; $A = 12800$.

t	ϱ beob.	ϱ ber.
1	0·434	0·491
10	0·217	(0·217)
20	1·00	1·01
30	4·3	(4·3)
40	14·6	16·5

b) Spohr, diese Zeitschr., **2**, 195 (1888). Konstanten der Formel (1): $t_0 = 25$; $\varrho_0 = 9{\cdot}67$; $A = 12820$.

t	ϱ beob.	ϱ ber.
25	9·67	(9·67)
40	73·4	75·7
45	139	144
50	268	(268)
55	491	491

Die vorzügliche Übereinstimmung der beiden aus 3a und 3b abgeleiteten Konstanten A zeigt, dass die Formel (1) für das ganze Gebiet zwischen 1° und 55° gültig ist.

4. Einwirkung von Äthylalkoholat auf Methyljodid. Hecht und Conrad, diese Zeitschrift **3**, 473 (1889). Empirische Formel: $\varrho_t = 0{\cdot}001671.10^{0{\cdot}0524\,t}$. Die Konstanten von Formel (1) sind: $t_0 = 6$; $\varrho_0 = 354$, $A = 9850$.

t	ϱ beob.	ϱ ber.$_1$	ϱ ber.$_2$
0	168	163	167
6	354	(354)	345
12	735	745	711

t	ϱ beob.	ϱ ber.$_1$	ϱ ber.$_2$
18	1463	1519	1466
24	3010	(3010)	3024
30	6250	5807	6237

Es giebt noch drei Vorgänge, deren Beeinflussung durch die Temperatur gemessen worden ist. Die Messungen sind von Schwab in van't Hoffs Laboratorium ausgeführt, und die benutzten Temperaturen sind relativ genommen sehr hoch. Von einem dieser Vorgänge hat van't Hoff schon gezeigt, dass er durch Formel (1) repräsentiert werden kann. Es ist dies die

5. Zersetzung von Monochloressigsäure (zu Glykolsäure und Chlorwasserstoff) in wässeriger Lösung. van't Hoff, Etudes de dynamique chimique, p. 114. van't Hoffs Formel dafür ist: $log._{10}\varrho = -\frac{5771}{T} + 11{\cdot}695$. In Formel (1) sind: $t_0 = 80$; $\varrho_0 = 2{\cdot}22$; $A = 13280$.

t	ϱ beob.	ϱ ber.
80	2·22	(2·22)
90	6·03	6·27
100	17·3	16·7
110	43·6	42·4
120	105	102
130	237	(237)

Die beiden anderen von Schwab untersuchten Fälle, Umsatz von Natrium-Monochloracetat mit Natronlauge, und Zersetzung von Dibrombernsteinsäure mit Wasser, schliessen sich besser einer exponentiellen Formel an. Der Vollständigkeit halber geben wir unten die Messungen.

6. Umsatz von $NaCH_2ClCOO$ mit $NaOH$. van't Hoff, Etudes, p. 113. van't Hoffs Formel dafür: $log._{10}\varrho = 0{\cdot}0404t - 5{\cdot}91554$. Konstanten der Formel (1): $t_0 = 80$; $\varrho_0 = 19{\cdot}8$; $A = 13060$.

t	ϱ beob.	ϱ ber.$_1$	ϱ ber.$_2$
70	8·22	6·73	8·18
80	19·8	(19·8)	20·7
90	49·9	54·9	52·5
100	128	144	133
110	305	359	338
120	857	(857)	856
130	2170	1950	2170

7. Zersetzung von Dibrombernsteinsäure mit Wasser. van't Hoff, Etudes, p. 112. van't Hoffs Formel: $log._{10}\varrho = 0{\cdot}0412t - 6{\cdot}02219$. Konstanten der Formel (1): $t_0 = 50$; $\varrho_0 = 108$; $A = 11110$.

t	ϱ beob.	ϱ ber.$_1$	ϱ ber.$_2$
15·?	4·2	3·6	3·9
40	37·5	36	42·2
50	108	(108)	109
60	284	309	287
70	734	809	734
80	2000	2060	1880
89·4	4540	(4540)	4580
101	13800	11800	13800

Zwei (Nr. 6 und 7) von den bei höheren Temperaturen gemachten Untersuchungsreihen (von Schwab) stimmen nicht besonders gut mit den Forderungen der Formel (1) überein. Es ist aber hierbei in Betracht zu ziehen, dass die Versuche bei höherer Temperatur in Bezug auf Genauigkeit in keiner Weise mit denjenigen bei niederer Temperatur verglichen werden können. Teils sind die Thermometer bei den hohen Temperaturen meistens viel ungenauer, wie bei niederen, und ein Fehler von 1° des Thermometers, welcher sehr leicht vorkommen kann, bewirkt eine Ungenauigkeit in der Reaktionsgeschwindigkeit von zwischen 10% und 15%. Es wird übrigens angegeben, dass die Versuche teilweise in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt wurden, welche eine bestimmte Zeit hindurch bei der bestimmten Temperatur (vermutlich in einem Bade) gehalten wurden. Es ist sehr leicht einzusehen, welche ausserordentliche Schwierigkeiten mit einer ähnlichen Versuchsanordnung verbunden sind. Ausserdem wird vermutlich die Löslichkeit des Glases unter Umständen eine sehr störende Rolle bei diesen Temperaturen spielen. van't Hoff hat auch über 100° sehr starke störende Einflüsse bei dem Umsatz der Bibrombernsteinsäure gefunden (l. c., p. 112.) Es dürfte daher nicht eigentümlich erscheinen, dass zwei von den drei bei höherer Temperatur untersuchten Vorgängen sich nicht vollkommen an die Formel (1) anschliessen. Der hauptsächliche Beweis für die Anwendbarkeit dieser Formel wird von den beiden sehr ausgedehnten Reihen von Hood und Warder gegeben, in welchen beiden Fällen die Formel (1) besser die Versuchsdaten wiedergiebt, als die eigens dazu erfundenen empirischen Formeln. Auch die Versuche über Inversion des Rohrzuckers von Spohr (und Urech) stimmen damit gut überein. Die Versuche von Hecht und Conrad lassen sich wohl besser durch eine einfache Exponentialformel darstellen, sind aber nicht mit der Formel (1) unvereinbar.

In seiner berühmten Arbeit „Etudes de dynamique chimique" giebt van't Hoff eine theoretisch begründete Formulierung des Temperatureinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit in der folgenden Weise. Es

sei ein Gleichgewicht zwischen vier Körpern A, B, E und D (wo A und B aus E und D entstehen können und umgekehrt) so gilt:

$$k_{'} . C_A . C_B = k_{''} . C_E . C_D, \tag{2}$$

in welcher Formel C_A etc. die Konzentrationen der Körper A etc. bedeuten. Diese Formel soll auch sagen, dass die Mengen von den aus A und B pro Zeiteinheit entstehenden E und D gleich den aus E und D in derselben Zeit neugebildeten Mengen von A und B sind. Die erste Menge lässt sich nämlich darstellen unter der Form $k_{'} . C_A . C_B$, wo $k_{'}$ die Geschwindigkeitskonstante (die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit) ist; ebenso bedeutet $k_{''} . C_E . C_D$ die pro Zeiteinheit neugebildete Menge von A und B. Nun gilt für das Gleichgewichtssystem nach van't Hoff:

$$\frac{d \log_{nat} k_{'}}{dT} - \frac{d \log_{nat} k_{''}}{dT} = \frac{q}{2T^2}, \tag{3}$$

eine Formel, welche aus der mechanischen Wärmetheorie und van't Hoffs Gesetz abgeleitet werden kann. Dabei ist T die absolute Temperatur und q die Wärmemenge (in Cal.), welche frei wird, wenn 1 Grammmolekel von je A und B sich in C und D umsetzt.

Die beiden Geschwindigkeitskonstanten von zwei reziproken Reaktionen sind also dieser Bedingung (3) unterworfen. „Diese Gleichung", sagt van't Hoff, „giebt nicht die gesuchte Beziehung zwischen der Temperatur und dem Wert k (Reaktionsgeschwindigkeit), sie zeigt aber, dass diese Bedingung die folgende Form hat:

$$\frac{d \log_{nat} k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B." \tag{4}$$

In Gleichung (4) sind A und B als Konstanten behandelt. Es ist aber leicht einzusehen, dass B eine beliebige Funktion von $F(T)$, von der Temperatur, sein könnte, und man aus (4) (3) bekommen würde, wenn $F(T)$ nur für die beiden zu reziproken Reaktionen gehörigen k ($k_{'}$ und $k_{''}$) gleich wäre. Ich bin daher der Ansicht, dass man in dieser Weise keine bestimmte Lösung des Problems bekommt, da ja $F(T)$ ganz beliebig sein kann.

Man kann daher nicht weiter kommen, ohne eine neue Hypothese einzuführen, welche gewissermassen eine Umschreibung der gefundenen Thatsachen ist. Um zu einer solchen Hypothese, welche im Folgenden überall benutzt werden soll, zu kommen, machen wir folgende Überlegungen. Der Einfluss der Temperatur auf die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr gross, indem diese bei einer Erhöhung der Temperatur um 1° um etwa 10% bis 15% zunimmt (bei gewöhnlicher Temperatur). Man kann sich nicht gern vorstellen, dass die vergrösserte Reaktionsgeschwindigkeit von dem häufigeren Zusammenstossen der wir-

kenden Molekel käme. Nach der kinetischen Gastheorie ändert sich die Geschwindigkeit der Gasmoleküle nur um etwa $^1/_6$% des Wertes bei einer Temperatursteigerung von 1°, und in demselben Verhältnis nimmt auch die Häufigkeit der Zusammenstösse zu. Wie gross die entsprechende Änderung bei den Flüssigkeiten ist, darüber können wir nichts Sicheres sagen; es liegt aber nahe zu vermuten, dass sie derjenigen bei den Gasen einigermassen ähnlich ist. Wenn man also auch nicht gerade annimmt, dass die Geschwindigkeit der gelösten Molekel um $^1/_6$% pro Grad sich ändert, so muss man sich doch sagen, dass die Verschiedenheit zwischen diesem Wert und dem gefundenen von 10% bis 15% pro Grad viel zu gross ist, als dass man die Zunahme der Zusammenstösse der reagierenden Moleküle als Grund der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur gut annehmen könnte. Ebenso kann man nicht gut annehmen, dass die mit steigender Temperatur abnehmende innere Reibung der Grund der von uns betrachteten Erscheinung ist, denn die innere Reibung nimmt nur um etwa 2% pro Grad zu. Ausserdem unterscheidet sich die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit in einem sehr wichtigen Punkte von der Zunahme der meisten physikalischen Grössen mit der Temperatur. Die Änderung dieser Grössen ist nämlich ihrem absoluten Wert nach annähernd gleich gross für eine Steigerung der Temperatur um 1°, die Temperatur mag sehr verschiedene Werte annehmen (z. B. 0° und 50°). Dagegen ist die Zunahme (in absolutem Wert) der Reaktionsgeschwindigkeit pro Grad bei 6° etwa doppelt so gross wie bei 0°, bei 12° viermal so gross wie bei 0°, bei 30° etwa dreissig (2^5) mal so gross wie bei 0° etc. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur nicht durch Änderungen der physikalischen Eigenschaften der reagierenden Körper erklärt werden kann. Es bleibt ein Ausweg offen. Eine ähnliche ausserordentlich grosse Änderung der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit (k) kennt man auf einem andern Gebiet. Es ist dies die Änderung der Geschwindigkeit von Reaktionen, welche durch schwache Basen oder Säuren verursacht werden, bei Zusatz von unbedeutenden Mengen Neutralsalz,[1]) (z. B. bei Zusatz von NH_4Cl zu auf Äthylacetat wirkendem H_3N). In diesem Falle erklärt man die Sache so, dass, obgleich nicht die Menge der wirksamen Basis (H_3N) oder Säure durch den Zusatz von Neutralsalz (NH_4Cl) eine Änderung erleidet, durch diesen Zusatz eine sehr starke Abnahme der freien (OH)-Jonen, welche die Reaktion wirklich bedingen, entsteht. Könnte man nicht annehmen, dass auch die Reaktionsgeschwindigkeit (z. B. bei

[1]) Arrhenius: diese Zeitschr. 2, 290. 1888.

Inversion von Rohrzucker) davon herrührte, dass die wirklich reagierenden Körper durch die Temperatur stark zunehmen? Der eine wirklich reagierende Körper ist nun das *H*-Jon der verwendeten Säure. Die Menge dieses Jons (bei konstanter Säuremenge) ändert sich nur äusserst wenig mit der Temperatur, bei starken Säuren, wie *HCl* (*HNO_3* oder *HBr*) nimmt sie etwas (ungefähr um 0·05 % pro Grad bei 25°) ab[1]), wenn die Temperatur steigt. Hier kann die Erklärung also nicht liegen. Wir müssen daher, wenn wir konsequent weitergehen, annehmen, dass der andere wirklich reagierende Körper nicht Rohrzucker ist, da ja die Rohrzuckermenge nicht durch die Temperatur verändert wird, sondern ein anderer hypothetischer Körper ist, welcher aus Rohrzucker wieder entsteht, sobald er durch die Inversion beseitigt wird.

Dieser hypothetische Körper, nennen wir ihn „aktiven Rohrzucker", muss mit zunehmender Temperatur sehr schnell zunehmen (um etwa 12 Prozent pro Grad) auf Kosten des gewöhnlichen „inaktiven" Rohrzuckers. Er muss also unter Wärmeverbrauch (von q Calorien) aus Rohrzucker sich bilden. Weiter wissen wir, dass Rohrzucker in Lösung bei höherer Temperatur nicht wesentlich andere Eigenschaften bekommt als bei niederer, was wahrscheinlich der Fall sein würde, wenn die absolute Menge des hypothetischen aktiven Rohrzuckers sich beträchtlich vermehren würde, also nehmen wir an, dass die absolute Menge (obgleich sie um etwa 12 Prozent pro Grad zunimmt) doch immer (bei den höchsten benutzten Temperaturen) verschwindend klein ist gegen die Menge des „inaktiven Rohrzuckers". Die letzte kann daher als von der Temperatur unabhängig angesehen werden. Weiter ist bei konstanter Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd der Rohrzuckermenge proportional. Es muss also unter diesen Umständen (konstante Temperatur) die Menge des „aktiven Rohrzuckers" M_a der Menge des inaktiven Rohrzuckers M_i proportional sein (annähernd). Es ist also die Gleichgewichtsbedingung:

$$M_a = k \,.\, M_i. \tag{6}$$

Die Form dieser Gleichung zeigt uns, dass aus einer Molekel inaktiven Rohrzuckers eine Molekel „aktiven Rohrzuckers" entsteht, entweder durch Umlagerung der Atome oder durch Eintritt von Wasser. Es kommt nämlich in den Gleichgewichtsgleichungen immer auf jeder Seite das Produkt der Mengen (Konzentrationen) der bei dem Umsatz wirkenden Körper vor. Da aber die Wassermenge konstant ist (die Rohrzuckermenge wird variiert), so kann auch das Wasser bei der Reaktion wirksam sein,

[1]) Arrhenius: diese Zeitschr. 4, 99. 1889.

ohne dass dies in der Gleichung zum Vorschein kommt. Nun gilt weiter für die Konstante k oder was dasselbe ist M_a / M_i die Gleichung

$$\frac{d\,log._{nat.}\,k}{dT} = \frac{q}{2\,T^2} \tag{7}$$

oder integriert:

$$k_{t_1} = k_{t_0}\, e^{q\,(T_1 - T_0) : 2\,T_0 T_1}.$$

Nehmen wir weiter an, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nur proportional den Mengen von wirksamen Körpern ist, so wird für konstante Menge von wirksamer Säure auch die Reaktionsgeschwindigkeit (ϱ) einer ähnlichen Gleichung unterworfen sein:

$$\varrho_{t_1} = \varrho_{t_0}\, e^{q\,(T_1 - T_0) : 2\,T_0 T_1},$$

welche Gleichung wir oben als Gleichung (1) gegeben und mit der Wirklichkeit übereinstimmend gefunden haben. (Die Konstante A in (1) ist gleich $q/2$).

In ähnlicher Weise kann man sich den Vorgang bei den anderen Reaktionen zwischen einem Elektrolyt und einem Nichtleiter vorstellen. Wirken zwei Nichtleiter auf einander wie in den Versuchen von Hecht und Conrad, so bekommt man anstatt q in dem Exponenten offenbar $q + r$, wo q sich auf den einen, r sich auf den anderen Nichtleiter bezieht. Kleinere Abweichungen von der Formel (1) können dadurch erklärt werden, dass A, die halbe Umsetzungswärme von der aktiven Modifikation in die inaktive, im Allgemeinen als eine Funktion von der Temperatur anzusehen ist, welche nur in erster Annäherung als konstant, wie in der obigen Ableitung, zu setzen ist.

2. Einwirkung von Nichtleitern auf die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers.

Ich gehe jetzt zu den von mir ausgeführten Bestimmungen über. Dieselben wurden in ganz derselben Weise angeordnet, wie diejenigen von Ostwald und Spohr über denselben Gegenstand[1]), so dass ich auf eine nähere Beschreibung derselben verzichten kann. Der einzige Unterschied bestand darin, dass die von mir benutzte Veruchstemperatur höher war, nämlich etwa 52·5° und 39·5°. Nachdem die betreffende Lösung, enthaltend Säure, Rohrzucker etc., eine bestimmte Zeit bei der gegebenen Temperatur gestanden hatte, wurden 10 ccm davon herausgenommen und schnell auf Zimmertemperatur (18°) abgekühlt. Durch diese Abkühlung

[1]) Ostwald: Journ. f. pr. Ch. (2) **29**, 385. 1884; **31**, 307. 1885. Spohr: ebenda **32**, 31. 1885; **33**, 265. 1886; diese Zeitschr. **2**, 194. 1888.

wurde die Reaktion so gut wie gehemmt, indem ihre Geschwindigkeit auf etwa $\frac{1}{100}$ resp. $\frac{1}{15}$ des ursprünglichen Wertes erniedrigt wurde. Man konnte daher in aller Ruhe mehrere Bestimmungen des sich praktisch als konstant erweisenden Drehungswinkels nach einander ausführen und das Mittel als den richtigen Wert im Moment des Abkühlens betrachten.

Da ich in vielen Fällen sehr geringfügige Einwirkungen, z. B. von geringen Mengen Neutralsalz, bestimmen wollte, so habe ich, um alle Versuchsfehler durch Schwankung der Temperatur des Thermostaten (einer Änderung von 0·1 Grad entspricht eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit um 1·2 bis 1·4 Proz.) zu vermeiden, immer Parallelversuche angestellt, bei welchen alles gleich war, ausgenommen, dass im einen Fall der zu untersuchende Neutralkörper zugesetzt war, im anderen Falle nicht[1]). Da in den beiden Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit sehr nahe dieselbe war, so verliefen die beiden Versuche gleichzeitig und bei gleicher Temperatur. Alle Versuchsflüssigkeiten enthielten in 100 ccm. 10 Gramm Rohrzucker. In den unten angeführten Versuchen ist die Anzahl von Grammmolekeln der wirksamen Stoffe (Säure und Neutralkörper) pro Liter angegeben. Bei jeder Versuchsreihe wurden im allgemeinen vier Bestimmungen der invertierten Zuckermenge gemacht. Aus den drei daraus berechneten Werten der Reaktionsgeschwindigkeit wurde das Mittel genommen. Ich habe der Kürze halber nur diese Mittelwerte angeführt; wie genau die verschiedenen Werte, woraus das Mittel genommen wird, unter einander bei ähnlichen Versuchen übereinstimmen, darüber findet man in Ostwalds und Spohrs angeführten Arbeiten zahlreiche Beispiele. Im allgemeinen dürfte der dem Mittel anhaftende Versuchsfehler etwa ein Prozent betragen.

Meine ersten Versuche betrafen den Einfluss von Nichtleitern auf die Reaktionsgeschwindigkeit. In dieser Beziehung ist vorher bekannt, dass Aceton in geringer Menge (bis 5 Proz.) auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Katalysierung von Methylacetat durch Säuren einen äusserst kleinen Einfluss ausübt[2]). Ebenso bewirkt ein Zusatz von Methylalkohol bei der Saponifikation von Äthylacetat durch Basen keinen merklichen Einfluss[3]). Dagegen wirken Zusätze von Alkoholen in sehr hohem Grade auf die Katalyse von Methylacetat, was aber auf ganz andere Umstände (Änderung der Gleichgewichtsbedingungen) als die von uns untersuchten zurückzuführen ist[4]).

---

[1]) d. h. durch das gleiche Volum von Wasser ersetzt.

[2]) Ostwald: Journ. f. pr. Ch. (2) 28, 460. 1883.

[3]) Arrhenius: diese Zeitschr. 1, 126. 1887. [4]) Ostwald: l. c. S. 463.

Die von mir angeführten Untersuchungen ergaben folgende Resultate (Temperatur 53·8).

			Erhöhung in Proz.	pr. Äq.
$^1/_{200}$-mol. *HCl*		17·7[1]	—	—
„	+ 0·6-mol. Methylalkohol	17·8	+ 0·6	1·0
„	+ 0·45-mol. Äthylalkohol	17·7	± 0·0	0·0
„	+ 0·35-mol. Aceton	18·3	+ 3·4	10·0
„	+ 0·18-mol. Quecksilberchlorid	18·0	+ 1·7	5·0

Wie man sieht, ist die Einwirkung dieser Neutralkörper im allgemeinen äusserst klein. Für die Alkohole fällt dieselbe gänzlich innerhalb der Versuchsfehler; bei Aceton ist sie wohl ein klein wenig grösser (3·4 Prozent für 0·35 Molekel, also pro Molekel etwa 10 Prozent).[2]) Denselben Wert hat die Einwirkung von Quecksilberchlorid. Diese letztere Thatsache ist insofern von Bedeutung, als sie zeigt, dass $HgCl_2$ sich ganz anders verhält, wie andere Salze, deren Einwirkung unvergleichlich viel grösser ist (etwa zehnmal, vgl. unten).

Von besonderem Interesse war es nachzusehen, wie viel die nichtdissociierten Teile der schwachen Säuren einwirkten. Es konnte dies leicht in der Weise untersucht werden, dass zu einer nicht all zu schwachen Lösung von einer starken Säure (0·05-normale *HCl* oder HNO_3) die betreffende schwache Säure zugesetzt wurde. Unter diesen Umständen geht die Dissociation der schwachen Säure beinahe gänzlich zurück.[3]) Die Wirkung des dissociierten Teiles lässt sich als ein sehr unbedeutendes Korrektionsglied sehr leicht mit mehr als genügender Schärfe unter Annahme von Proportionalität zwischen der Quantität dissociierten Wasserstoffes und der Reaktionsgeschwindigkeit berechnen. Wenn wir ein Beispiel nehmen, wird der Gang der Rechnung deutlicher. Es ist die Reaktionsgeschwindigkeit von $^1/_{20}$-normaler *HCl* bei 39·3° gleich 29·8; durch Zusatz von 0·4-normaler Ameisensäure wird dieselbe auf 32·5 erhöht. Die Wirkung des dissociierten Teiles der Ameisensäure berechnet sich[3]) zu 1·1, also würde die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn sie von den nichtdissociierten *HCOOH*-Molekeln unabhängig wäre, gleich 30·9 sein. Die Differenz 32·5 — 30·9 wird daher als durch die Einwirkung von nichtdissociierter *HCOOH* hervorgerufen angesehen. In dieser Weise wurden folgende Ziffern erhalten:

[1]) Die Ziffern sind mit 10^{-4} zu multiplizieren, wenn man die Zeit (wie gewöhnlich) in Minuten ausdrückt, mit $1{\cdot}67 . 10^{-4}$ wenn in Sekunden gerechnet wird.

[2]) Dies unter Voraussetzung von Proportionalität zwischen der Menge des Neutralkörpers und der Einwirkung (vgl. unten S. 237).

[3]) Arrhenius: diese Zeitschr. **2**, 286. 1888.

		Temp.	ϱ	Korr.	Erhöhung in Proz.	pr. Äq.
0·05-n. HNO_3		39·3	29·8	—	—	—
„	+ 0·4-n. Ameisensäure	„	32·5	1·1	5·3	13·2
„	+ 0·77-n. Bernsteinsäure	„	32·5	0·4	7·7	9·9
„	+ 0·4-n. Essigsäure	„	31·3	0·1	4·7	11·7
„	+ 0·4-n. Propionsäure	„	31·0	0·1	3·7	9·2
„	+ 0·3-n. Buttersäure	„	30·5	0·1	2·0	6·7
„		39·5	29·9	—	—	—
„	+ 0·88-n. Essigsäure	„	32·6	0·2	8·3	9·5
„	+ 1·76-n. „	„	36·4	0·4	20·3	11·4
0·05-n. HCl		39·6	31·6	—	—	—
„	+ 1·2-n. Methylalkohol	„	32·1	—	1·7	1·4
„	+ 2·4-n. „	„	31·6	—	0	±0

Unter ϱ steht wie vordem die Reaktionsgeschwindigkeit, unter Korr. die Wirkung der dissociierten Teile der zugesetzten Säuren, unter Erhöhung in Proz. die prozentuelle Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit infolge des Zusatzes von nichtleitenden Teilen. In der letzten Kolumne endlich steht diese Zunahme berechnet für den Fall, dass von dem Nichtleiter gerade ein Äquivalent zugesetzt ist. Bei dieser Berechnung wird die Annahme zu Grunde gelegt, dass die Einwirkung der Menge von anwesendem Nichtleiter proportional ist. Diese Annahme scheint innerhalb der Versuchsfehler sehr gut erfüllt zu sein, wie die bei verschiedenen Konzentrationen von Essigsäure und Methylalkohol ausgeführten Bestimmungen zeigen. Ausserdem trifft diese Annahme nach Spohr[1]) sehr nahe für das Verhalten der Salze zu, es ist daher vermutlich dieselbe auch für die Nichtleiter gültig.

Als allgemeines Resultat dieser Versuche kann angesehen werden, dass die Einwirkung der nichtleitenden Körper äusserst klein ist und pro Äquivalent in einem Liter selten 10 Prozent der Wirkung ohne Zusatz überschreitet. In einigen Fällen (bei Alkoholen) ist die Einwirkung so gut wie Null.

3. Einwirkung von Neutralsalzen.

Der Zusatz von Neutralsalzen zu einer säurehaltigen Lösung erniedrigt den Dissociationsgrad der gelösten Säure in einer Weise, welche leicht zu berechnen ist.[2]) Da nun das Salz allein auf Rohrzucker nicht inver-

[1]) Spohr: Journ. f. prak. Ch. (2) **33**, 272. 1886; vgl. unten S. 240.
[2]) Arrhenius: diese Zeitschr. **2**, 286. 1888.

tierend wirkt, sondern nur das aus den Säuren stammende Wasserstoffion, so wäre es natürlich anzunehmen, dass, da durch den Zusatz von Neutralsalz die Menge des wirksamen Jons (H) vermindert wird, auch die Inversionsgeschwindigkeit in demselben Verhältnis abnehmen würde. Anstatt dessen beobachtet man aber eine Steigerung dieser Geschwindigkeit. Um die Steigerung zu berechnen, bin ich in einer Weise verfahren, welche am besten durch folgendes Beispiel beleuchtet werden dürfte. Man findet durch einen direkten Versuch, dass die Inversionsgeschwindigkeit bei 39·5° durch $\frac{1}{20}$-normale Salpetersäure gleich 29·9 [1]) ist. Durch Zusatz von 0·4-normalem Kaliumnitrat steigt diese Zahl auf den Wert 33·9. Aus dem beobachteten Leitungsvermögen findet man, dass durch diesen Zusatz der Dissociationsgrad (die Leitfähigkeit) der Säure um 8·9 Prozent abnimmt. Man müsste demnach eine Inversionsgeschwindigkeit der salpeterhaltigen Lösung gleich $29{\cdot}9 \times 0{\cdot}911 = 27{\cdot}2$ erwarten. Die wirklich beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit ist nun $33{\cdot}9 = 1{\cdot}25 \times 27{\cdot}2$. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Zusatz von 0·4-normalem Kaliumnitrat beträgt also 25 Prozent des berechneten Wertes (27·2). Die so gewonnene Erhöhung wird unten in Prozenten tabelliert. Da es bisweilen vorkommt, dass nicht gerade 0·4-normale Lösungen verwendet sind (sondern z. B. x-normale), so ist auch eine Kolumne aufgenommen, welche diese Erhöhung in Prozenten multipliziert mit $0{\cdot}4 : x$ (also die unter Annahme von Proportionalität durch 0·4-normales Salz hervorgerufene Erhöhung) wiedergiebt.

Wir untersuchen zuerst den Einfluss eines Salzes (Bromkalium) bei verschiedenen Konzentrationen der einwirkenden Säure (Bromwasserstoff). Diese Versuche sind teilweise mit sehr verdünnten Säuren (bis zu 0·0005-normal) ausgeführt. Wegen der langen zu diesen Versuchen erforderlichen Zeit und des geringen Säuregehaltes wirkte bei denselben anfangs der Alkaligehalt der zum Aufbewahren der Zuckerlösung verwendeten Glasflaschen sehr nachteilig, indem Alkali aus dem Glase langsam aufgelöst wurde und so die Säure neutralisierte. Bei den für gewöhnlich angewandten Konzentrationen (0·05-normale Säure) trat dieser Einfluss gänzlich zurück. Nachdem Versuche während ein paar Monaten mit konzentrierten Säuren angestellt waren, gaben auch die Versuche mit sehr verdünnten Säuren regelmässige Resultate. Dies beruhte ohne Zweifel auf dem Umstande, dass durch die lange Berührung der Glaswände mit

[1]) Alle Werte der Reaktionsgeschwindigkeit müssen, wie oben gesagt, mit 10^{-4} resp. $1{\cdot}67.10^{-6}$ multipliziert werden, je nachdem man die Zeit in Minuten oder Sekunden rechnet.

den konzentrierteren Säuren das Alkali an der Oberfläche des Glases ausgelaugt worden war, so dass der Säuregehalt nachher durch Lösung von Alkali nicht vermindert wurde. Aus diesem Grunde habe ich alle während der ersten drei Wochen (mit verdünnten Säuren) ausgeführten Versuche als unsicher weggelassen. Nach diesen Bemerkungen gehe ich zu den Versuchsdaten über. Die Tabellen sind wie die vorigen angeordnet.

		ϱ	Proz. Erhöh.	E. für 0·4-n.
0·0005 *HBr*		1·34	—	—
„	+ 0·005 *KBr*	1·37	3	240
„	+ 0·01 *KBr*	1·39	5	200
0·002 *HBr*		6·12	—	—
„	+ 0·005 *KBr*	6·10	0·2	16
„	+ 0·05 *KBr*	6·20	5	40
„	+ 0·15 *KBr*	6·41	13	35
0·01 *HBr*		31·9	—	—
„	+ 0·025 *KBr*	32·2	3	48
„	+ 0·1 *KBr*	33·9	11	44
„	+ 0·4 *KBr*	38·5	33	33

Bei diesen Versuchen war die Temperatur 52·5°. Zur Vergleichung seien ein paar Versuche bei höherer Konzentration (0·05- resp. 0·01-normaler *HBr*) und niederen Temperaturen (39·4° resp. 25°) angeführt.

		ϱ	Proz. Erhöh.	E. für 0·4-n.
0·05 *HBr*		30·6	—	—
„	+ 0·4 *KBr*	38·2	36	36
0·1 *HBr* (Spohr[1])		3·73	—	—
„	+ 0·5 *KBr*	4·79	39	32

Aus diesen Ziffern kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Kleine Mengen von Neutralsalzen wirken viel stärker bei grossen Verdünnungen der Säure, als bei geringen. So z. B. ist die Einwirkung von 0·01 *KBr* auf 0·0005 *HBr* ebenso gross, wie die Einwirkung von der fünffachen Menge, 0·05 *KBr* auf 0·002 *HBr*.

2. Wenn die Neutralsalzmenge nicht sehr unbedeutend ist, so vermindert sich diese Verschiedenheit; die Wirkung wird ausserdem sehr nahe der Salzmenge proportional (wie Spohr auch in ähnlichen Fällen gefunden hat). So ist die Wirkung von 0·4-normalem *KBr* auf 0·01-, 0·05- und 0·1-normalen *HBr* innerhalb der Versuchsfehler gleich, und denselben Wert giebt die Berechnung aus den Versuchen mit 0·15 *KBr*

[1]) Spohr: Journ. f. pr. Ch. (2) **33**, 270. 1886. Diese Versuche sind unter etwas anderen Bedingungen ausgeführt, wodurch sich etwa ein Prozent niedrigere Einwirkung des Salzes ergiebt.

und 0·002 HBr. Dass übrigens bei höheren Konzentrationen die Wirkung sehr nahe der Menge des Neutralsalzes proportional ist, ersieht man aus folgendem Beispiel (Temperatur = 39·5°):

		ϱ	Proz. Erhöh.	E. für 0·4-n.
0·05 HNO_3		30·1	—	—
„	+ 0·2 NH_4NO_3	31·8	13·1	26
„	+ 0·7 NH_4NO_3	36·8	42·6	24

Aus einer anderen Versuchsreihe wurde direkt gefunden für 0·4-normales NH_4NO_3 26% Erhöhung.

Die Temperatur scheint nur sehr wenig Einfluss auf die Wirkung der Neutralsalze auszuüben. Die drei Versuche mit 0·4-normalem KBr geben sehr nahe dieselben Resultate, nämlich 33%, 36% und 32% Erhöhung, obgleich die Temperatur sehr verschieden war (52·5°, 39·4° und 25°). Spohr hat aus seinen Beobachtungen den Schluss gezogen, dass die Wirkung bei zunehmender Temperatur ein wenig abnähme. Bei der grossen Schwierigkeit der Beobachtung bei hoher Temperatur und grossen Konzentrationen kann diese kleine Abnahme sehr gut als von Versuchsfehlern herrührend angesehen werden.[1])

Da bei den konzentrierteren Lösungen regelmässigere Verhältnisse eintreten als bei den verdünnteren, so habe ich die prozentische Erhöhung durch Zusatz von verschiedenen Salzen nur für den Fall bestimmt, dass die Konzentration des Salzes gross (0·4-normal) war, und die schwierigen Versuche mit grösseren Verdünnungen nicht für andere Salze als KBr wiederholt. Die Versuche ergaben folgende Resultate:

		t	ϱ	Proz. Erh.
0·05 HCl		39·5	31·9	—
„	+ 0·4 $NaCl$	„	36·8	25·3
„	+ 0·4 $LiCl$	„	36·9	26·4
„	+ 0·4 NH_4Cl	„	37·0	26·4
„	+ 0·4 KCl	„	36·4	24·4
„	+ 0·2 $CaCl_2$	„	37·5	26·9
0·05 HCl		39·6	32·0	—
„	+ 0·2 $SrCl_2$	„	36·2	20·1
„	+ 0·2 $BaCl_2$	„	36·6	22·2
„	+ 0·2 $MgCl_2$	„	37·5	26·5
0·05 HNO_3		39·5	29·9	—
„	+ 0·4 KNO_3	„	33·9	24·6
„	+ 0·4 $NaNO_3$	„	34·0	25·0
„	+ 0·4 NH_4NO_3	„	34·3	26·1

[1]) Spohr: Journ. f. pr. Ch. (2) **32**, 51 und 55. 1885. Beobachtungen von HBr bei Zusatz von KBr.

	t	ϱ	Proz. Erh.
0·05 HBr	39·4	30·6	—
„ + 0·4 KBr	„	38·2	35·5
0·034 HJ	„	20·6	—
„ + 0·4 KJ	„	25·3	35

Was bei der Betrachtung dieser Ziffern am meisten in die Augen springt, ist die ausserordentlich viel grössere Wirkung der Elektrolyte als der Nichtelektrolyte. Während für diese im günstigsten Falle die Wirkung von 0·4-normaler Lösung (bei Ameisensäure) 5% beträgt, ist die kleinste Einwirkung von einem 0·4-äquivalenten Elektrolyten ($SrCl_2$) 20%. Dieser Umstand zeigt, dass die Jonen eine ausserordentlich viel kräftigere Einwirkung ausüben, als die nicht dissociierten Teile. Unter solchen Umständen ist es zu erwarten, dass jedes Jon von dem andern unabhängig wirkt, d. h. dass diese Salzwirkung, wie so viele andere, additiv ist. Die vorhin angeführten Ziffern geben kein besonders grosses Material, um diesen Satz zu prüfen, jedoch finden wir, dass die Reihenfolge und die Differenzen zwischen den Werten von KNO_3, $NaNO_3$ und NH_4NO_3 ganz dieselben sind, wie diejenige zwischen KCl, $NaCl$ und NH_4Cl. Übrigens fällt es auf, dass die Wirkung der verschiedenen Elektrolyte wenn auch nicht gleich, so doch von derselben Grössenordnung ist. Dies trifft noch strenger zu, wenn man in Betracht zieht, dass es nur die dissociierten Teile sind, welche wirken. Da nun die Salze vom Typus $SrCl_2$ in 0·4-normaler Lösung um etwa 20% weniger dissociiert sind, als KBr, so müsste man, um recht vergleichbare Ziffern zu haben, den niedrigsten Wert (für $SrCl_2$) im Verhältnis 1·2 : 1 vergrössern. In dieser Weise würden die äussersten Grenzen sich wie 24 : 36 verhalten, oder wie 2 : 3. Da diese Umrechnung doch keine einfachere Ziffern liefert, habe ich dieselbe unterlassen.

Spohr hat schon bei niederer Temperatur einige von den von mir geprüften Salzen (in 0·25-normaler Lösung) untersucht.[1]) Er hat dabei zu einer bestimmten Lösung von Säure und Zucker das Salz in Pulverform zugesetzt; dadurch wurde das Totalvolumen ein wenig geändert (1% bis 2%). Da bei meinen Versuchen das Totalvolumen konstant erhalten worden ist, so sind die Versuche eigentlich nicht ohne weiteres mit denjenigen von Spohr vergleichbar. Ich habe daher die Spohrschen Ziffern umgerechnet, unter Annahme, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Volumen der Lösung umgekehrt proportional ist, was sehr nahe richtig ist, und die so umgerechneten Reaktionsgeschwindigkeiten wie die von

[1]) Spohr: diese Zeitschr. **2**, 198. 1888.

mir beobachteten behandelt. Neben den in dieser Weise aus Spohrs Ziffern berechneten Erhöhungen in Prozenten habe ich die aus meinen Ziffern (für 39·4°) durch Proportionierung berechneten in folgende kleine Tabelle geschrieben:

	Erh. in Proz. nach Spohr	ber. aus den vor. Ziffern
0·25 $LiCl$	13	16
0·25 $NaCl$	16	16
0·25 KCl	12	15
0·125 $CaCl_2$	14	17
0·125 $SrCl_2$	12	13
0·125 $BaCl_2$ [1])	10	14
0·125 $MgCl_2$	14	16

Die Übereinstimmung ist in anbetracht der grossen Versuchsfehler recht gut. Die etwas niederen Werte bei Spohr dürften davon herrühren, dass die Säure bei seinen Versuchen fünfmal so konzentriert war, wie bei den meinigen.

Wie die Neutralkörper, und besonders die Salze, einwirken, davon kann man sich folgende Vorstellung machen. Der bei der Inversion wirksame (aktive) Rohrzucker steht in einem bestimmten Verhältnis zu der nicht wirksamen Menge, welche beinahe die ganze Rohrzuckermasse ausmacht. Dieses Verhältnis ist natürlich abhängig von dem Lösungsmittel, in welchem der Zucker sich befindet. Da nun die Reaktionsgeschwindigkeit der Menge von aktivem Rohrzucker und von anwesenden H-Jonen proportional ist, so wird sie, wenn auch die Anzahl der H-Jonen unverändert bleibt, mit der Natur des Lösungsmittels im Allgemeinen veränderlich sein. Wenn nun das Lösungsmittel durch Zusatz von einer kleinen Menge (bis 5 Vol. Proz.) eines Nichtleiters geändert wird, so erleidet dadurch der Dissociationszustand der gelösten Säure, soweit unsere Erfahrungen reichen, keine merkbare Änderung, die Reaktionsgeschwindigkeit wächst aber, also die aktive Menge des Rohrzuckers nimmt zu, und zwar in dem Verhältnis, welches oben unter der Rubrik „Erhöhung in Prozenten“ verzeichnet steht. Ebenso wird, wenn man 0·4-normales Chlornatrium zusetzt, die aktive Menge des Rohrzuckers um etwa 25% zunehmen. Da nun die Jonen wirksam sind, so wird natürlich auch die aktive Menge des Rohrzuckers von der Menge invertierender Säure beeinflusst werden. Wenn wir aber eine gegen die zugesetzte Chlornatriummenge unbedeutende Säuremenge verwenden, so wird die Menge des

[1]) Für $BaCl_2$ giebt Spohr an einer andern Stelle (Journ. f. pr. Ch. (2) 33, 277. 1886) eine Ziffer an, welche derjenigen für KCl gleich ist.

aktiven Rohrzuckers sich als beinahe unabhängig von der Säuremenge und nur als von der Salzmenge abhängig erweisen. So wird es erklärlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in nahezu demselben Verhältnis zunimmt, wenn man gleichviel Neutralsalz zusetzt; die Menge der Säure mag beliebig sein, wenn sie nur nicht von der Grössenordnung der Salzmenge ist. Dies haben wir oben für *KBr*-Zusätze gefunden, und es steht auch in vorzüglicher Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Spohrs Untersuchungen.[1]) Wenn dagegen die Salzmenge nicht grösser ist, als die Säuremenge, so tritt eine kleine Änderung in der Wirkung des Salzes ein, wie die letztangeführten Ziffern (S. 242) von Spohr zeigen, indem dieselbe vermindert wird.

Dass die Salzwirkung bei verschiedenen Temperaturen gleich bleibt, hängt davon ab, dass die Umsetzungswärme des inaktiven Rohrzuckers in aktiven nicht durch die kleinen Mengen von Neutralsalz beeinflusst wird, was ja an und für sich äusserst wahrscheinlich erscheint. Es sei nämlich bei 25° die Menge des aktiven Rohrzuckers μ_{25} und des inaktiven M_{25}, so gilt für die Lösung ohne Zusatz von Salz

$$\mu_{25} = k_{25} M_{25},$$

wo k_{25} eine Konstante ist. Es mögen μ'_{25}, k'_{25} und M'_{25} die Mengen für die Lösung bei Anwesenheit von 0·4-normalem Salz sein, so ist

$$\mu'_{25} = k'_{25} M'_{25}.$$

Ebenso gelten bei 50° die Gleichungen

$$\mu_{50} = k_{50} M_{50} \quad \text{und} \quad \mu'_{50} = k'_{50} M'_{50}.$$

Nun ist nach den vorigen Betrachtungen die aktive Menge des Rohrzuckers verschwindend klein, also die inaktive Menge als konstant anzusehen. Mit anderen Worten $M_{25} = M'_{25} = M_{50} = M'_{50}$. Weiter ist $\mu'_{25} = \alpha \mu_{25}$, wo z. B. α für *KBr* gleich 1·36 ist. Ebenso ist $\mu'_{50} = \alpha \mu_{50}$, wobei α denselben Wert wie vorher hat. Es wird

$$\frac{k'_{50}}{k_{50}} = \frac{k'_{25}}{k_{25}} = \alpha$$

und folglich ist

$$d\,log.k : dT = d\,log.k' : dT,$$

woraus folgt, dass die Umsetzungswärme von aktivem Rohrzucker in inaktiven von der Anwesenheit des Salzes unabhängig ist. (Vgl. oben S. 234).

Bei äusserst grossen Verdünnungen der Säure bekommt man eine merkbare Einwirkung von sehr kleinen Mengen Neutralsalz. Die Konstante k der Gleichgewichtsgleichung ändert sich also merkbar unter die-

[1]) Spohr: Journ. f. pr. Ch. (2) **33**, 274. 1886. Diese Zeitschr. **2**, 201. 1888.

sen Umständen; bei höheren Konzentrationen der Säure, wo die Säure selbst schon den Wert von k beeinflusst, wirken die ersten Spuren von Salz nicht merkbar. Wir werden später bei den Säuren, wo die Verhältnisse einfacher sind, ein ähnliches Verhalten besprechen.

4. Inversionsgeschwindigkeit der Säuren.

Nach den in dem Vorigen gewonnenen Ansichten wirkt eine Säure in doppelter Weise auf den Rohrzucker bei der Inversion. Teils beeinflussen die Jonen derselben die Menge von aktivem Rohrzucker, teils ist die direkt invertierende Wirkung der Menge von *H*-Jonen proportional. Wenn also von derselben Säure einmal 0·1 Gramm *H*-Jonen pro Liter, das andere Mal 0·2 Gramm anwesend sind, so würde, wenn die Menge von aktivem Rohrzucker gleich bliebe, die Inversion im zweiten Fall doppelt so schnell wie im ersten Fall vor sich gehen. Da nun aber durch die vergrösserte Anzahl anwesender Jonen auch der aktive Rohrzucker vom ersten zum zweiten Fall an Menge zunimmt, so wird die Umsetzung im zweiten Fall mehr als doppelt so schnell wie im ersten Fall geschehen. Dass die Umsetzungsgeschwindigkeit thatsächlich schneller als der *H*-Jonenmenge proportional zunimmt, geht sehr deutlich aus Ostwalds eingehenden Untersuchung über diesen Gegenstand hervor[1]). So z. B. verhalten sich die Reaktionsgeschwindigkeiten (bei 25°) von 0·5- und 0·1-normaler Salpetersäure wie 6·07 : 1, während die Mengen von dissoziiertem *H* sich nur wie 4·64 : 1 verhalten. Die Reaktionsgeschwindigkeit dividiert durch die Menge von dissoziiertem Wasserstoff ist also durch den Zusatz von 0·4-normaler HNO_3 im Verhältnis 6·07 : 4·64 d. h. um 30·8 Prozent gestiegen.

In ähnlicher Weise findet man für Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff die prozentischen Erhöhungen aus folgenden Daten:

	Reaktionsgeschw.	Erh. in Proz.
0·1 *HCl*	3·34	—
0·5 *HCl*	20·5	32·0
0·1 *HBr*	3·36	—
0·5 *HBr*	22·34	45

Hieraus ersieht man, dass es wirklich zutrifft, dass die prozentische Erhöhung eine additive Eigenschaft ist. Die Differenzen der Einwirkung von 0·4-normaler Säure und 0·4-normalem *K*-Salz ist:

$HNO_3 - KNO_3$	$HCl - KCl$	$HBr - KBr$
30·8 — 24·6 = 6·2	32 — 24·4 = 7·6	45 — 35·5 = 9·5

[1]) Ostwald: Journ. f. pr. Ch. (2) **31**, 307. 1885.

Innerhalb der Versuchsfehler sind diese Differenzen als gleich anzusehen.

Betrachten wir nun das Verhalten einer einzelnen Säure, z. B. Salpetersäure. Die Reaktionsgeschwindigkeit (ϱ) kann für 0·1-normale HNO_3 gleich $\varrho = k \,.\, x$ gesetzt werden, wo k eine Konstante ist und x die Menge (in Grammen) von dissociiertem Wasserstoff pro Liter. Für eine andere Konzentration (anderen Wert von x) gilt nicht mehr diese, sondern folgende verallgemeinerte Formel

$$\varrho = k f(x) x,$$

wo $f(x)$ eine Funktion von der Anzahl der Jonen (d. h. von x) ist, welche die von dieser Anzahl abhängige Menge des aktiven Rohrzuckers darstellt, wobei diese Menge für $x = 0{\cdot}1$ (0·108 normale HNO_3) gleich 1 gesetzt wird. k ist eine Funktion der Temperatur von der im Abschnitt 1 abgehandelten Form; von $f(x)$ wollen wir aber annehmen, dass es von der Temperatur unabhängig ist, genau wie die prozentische Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Neutralsalzen von der Temperatur unabhängig ist. Wir können nun für jede Säure diese veränderliche Grösse $f(x)$ experimentell bestimmen, indem wir verschiedene Säuremengen invertierend wirken lassen, und werden im Allgemeinen etwas verschiedene Formen von $f(x)$ für verschiedene Säuren zu Folge der verschiedenen Wirkung der verschiedenen negativen Jonen bekommen. So z. B. wird für $x = 0{\cdot}424$ ($\frac{1}{10}$-normaler HNO_3-, HCl- oder HBr-Lösung) für HNO_3 und HCl $f(x) = 1{\cdot}30$, für HBr dagegen $f(x) = 1{\cdot}45$, wie wir oben gesehen haben.

Eine Vereinfachung dieser vielfachen Möglichkeiten tritt für $x \leq 0{\cdot}1$ ein. In kleinen Mengen (x) scheint das Wasserstoffion viel kräftiger die Bildung von aktivem Rohrzucker zu beeinflussen, als irgend ein anderes bekanntes Jon. Unter diesen Umständen können wir mit genügender Annäherung die Wirkung des negativen Jons vernachlässigen und $f(x)$ wird daher für alle Säuren gleich sein. Um nun $f(x)$ für verschiedene x zu bestimmen, legen wir die mit verschieden konzentrierten starken Säuren ausgeführten Versuche zu Grunde. Nach Ostwald[1]) ist für Salpetersäure bei 25°

Konzentration	0·5	(0·108)	0·1	0·01
x (nach Kohlrausch)	0·424	(0·01)	0·0917	0·00966
Reaktionsgeschwindigkeit ϱ	20·09	(3·64)	3·31	0·317
$f(x) = \varrho/x.36{\cdot}4$	1·298	(1·00)	0·992	0·902

[1]) Die Ziffern von Ostwald sind mit $2{\cdot}30.10^{-4}$ resp. $3{\cdot}83.10^{-6}$ zu multiplizieren, wenn man die Zeit in Minuten resp. Sekunden rechnet.

Den Wert von $f(x)$ für $x = 0{\cdot}00966$ benutzen wir als Ausgangspunkt für die Berechnungen des $f(x)$ bei niederen Konzentrationen aus einigen von mir ausgeführten Bestimmungen bei $52{\cdot}5^0$ (HBr).

Konzentration		0·01	0·002	0·0005
x	(0·00966)	0·00956	0·00194	0·000485
ϱ	32·2	31·9	6·12	1·34
$f(x)$	(0·902)	0·902	0·853	0·747

Aus diesen Ziffern interpolieren wir eine kleine Tabelle über die Funktion $f(x)$, es wird dann

x	0·4	0·2	0·1	0·05	0·01	0·005	0·002	0·001	0·0005
$f(x)$	1·29	1·10	1·00	0·95	0·90	0·88	0·85	0·80	0·75

Mit Hilfe dieser Tabelle können wir die Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Säuren in verschiedenen Konzentrationen berechnen. Wenn nämlich die Menge von dissociiertem Wasserstoff pro Liter (x) bekannt ist (aus Ostwalds Versuchen[1]), so ist bei 25^0 und für Zuckerlösungen, welche 10 g Zucker in 100 ccm Lösung enthalten:

$$\varrho = 36{\cdot}4 \,.\, x \,.\, f(x).$$

Die von Ostwald im Jahre 1885 beschriebenen Versuche sind alle unter diesen äusseren Umständen ausgeführt. Wir wollen also an denselben die gegebene Formel prüfen. Aus dem in derselben Arbeit angegebenen Leitungsvermögen der untersuchten Lösungen kann man die Menge von dissociiertem Wasserstoff (x) berechnen. Die gefundenen und berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Konz.	ϱ beob.	ϱ ber.		Konz.	ϱ beob.	ϱ ber.
HCl	0·5	20·5	20·1	CH_3COOH	0·5	0·1005	0·1005
	0·1	3·34	3·41		0·1	0·0430	0·0409
	0 01	0·317	0·318	C_2H_5COOH	0·5	0·0771	0·0750
HBr	0·5	22·3	22·2		0·1	0·0341	0·0325
	0·1	3·41	3·50		0·01	0·0097	0·0095
	0·01	0·318	0·324	C_3H_7COOH	0·5	0·0791	0·0749
H_2SO_4	0·25	10·7	11·1		0·1	0·0362	0·0355
	0·05	2·08	2·09		0·01	0·0100	0·0095
	0·005	0·265	0·256	$C_2H_4(COOH)_2$	0·25	0·121	0·128
$HCOOH$	0·5	0·332	0·345		0·05	0·0536	0·0531
	0·1	0·135	0·134		0·005	0·0202	0·0190
	0·01	0·0372	0·0360				

[1]) l. c. Die Leitfähigkeit der untersuchten Lösungen ist neben der Reaktionsgeschwindigkeit angegeben.

Dass die sechs Beobachtungen über die Wirkung der Salpetersäure und des verdünnten Bromwasserstoffs mit der Formel übereinstimmen, ist selbstverständlich, da $f(x)$ mit Zuhilfenahme dieser Beobachtungen ermittelt worden ist. Bei den Berechnungen der Inversionsgeschwindigkeit von den halbnormalen Lösungen sind Korrektionen folgendermassen angebracht. Die Formel gilt bei höheren Konzentrationen eigentlich nur für HNO_3 (und da das Jon Cl nach dem Vorigen ebenso stark wie NO_3 wirkt, auch für HCl). 0·5-normale HBr wird eine grössere Wirkung haben, als die Formel angiebt, wegen der grösseren Aktivirung des Rohrzuckers durch das Jon Br als durch das Jon NO_3. Nach den Angaben auf S. 240 ist die Wirkung von 0·4-normalem KBr — 0·4-normalem KNO_3 gleich 10·9 Prozent, also wird die Wirkung von 0·5-normalem Br-Jon — 0·5-normalem NO_3-Jon gleich 0·136 sein. $f(x)$ für $x = 0{\cdot}424$ muss also in diesem Fall gleich $1{\cdot}298 + 0{\cdot}136 = 1{\cdot}434$ gesetzt werden. Ebenso müssen für die 0·5-normalen Lösungen der schwachen Säuren Korrektionen angebracht werden wegen der Wirkung der nichtdissociierten Teile. Diese Wirkung beläuft sich nach S. 237 für 0·5-normale Lösungen auf folgende Werte:

$HCOOH$	CH_3COOH	C_2H_5COOH	C_3H_7COOH	$C_2H_4(COOH)_2$ [1]
0·066	0·059	0·046	0·034	0·05

Die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den gefundenen in der obigen Tabelle ist als ganz befriedigend zu bezeichnen. Sie zeigt die Richtigkeit der Voraussetzung, dass für alle Säuren (unter 0·1-normale Lösung) die Funktion $f(x)$ mit genügender Annäherung als eine Funktion von x allein, d. h. der Menge von dissociiertem Wasserstoff, wirklich behandelt werden kann.

Aus den Werten der Funktion $f(x)$, welche die Menge von aktivem Rohrzucker als von der dissociierten Wasserstoffmenge (x) abhängig darstellt, ersieht man, dass für kleine x, die Zunahme des aktiven Rohrzuckers bei kleinem Wachstum von x sehr erheblich ist. Dagegen ist für x grösser als 0·01 die Zunahme geringer und der Änderung von x nahezu proportional. Dies entspricht den Verhältnissen bei den Salzen, indem bei geringer Säuremenge ein kleiner Zusatz von Salz einen viel grösseren Einfluss hat, als bei grösserer Säuremenge; bei höheren Konzentrationen der Säure (über 0·01) ist die Wirkung des Salzes der Salzmenge proportional. Nur ist bei kleinen Konzentrationen der Säure, wie es scheint, die

[1]) Für die 0·1-normalen Lösungen sind in derselben Weise Korrektionen angebracht, die ein Fünftel von dem Wert der oben angeführten Korrektionen betragen.

Wirkung des *H*-Jons derjenigen der Salzjonen (*K* und *Br*) sehr überlegen. Im allgemeinen stimmt also die Annahme, dass das *H*-Jon wie die anderen Jonen wirkt, sehr gut mit der Erfahrung.

Wir haben also gesehen, dass die Annahme eines aktiven Rohrzuckers, zu welcher wir durch das Studium des Temperatureinflusses geführt werden, auch zur Erklärung der anderen auf die Rohrzuckerinversion bezüglichen Thatsachen sich als nützlich erweist. Die Einwirkung der Neutralkörper auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde dahin gedeutet, dass durch Änderung des Lösungsmittels (Zusatz von Neutralkörpern) die Menge des aktiven Rohrzuckers zunimmt. Diese Zunahme erweist sich als unmerklich oder relativ gering für die nichtdissociierten Stoffe; die Jonen der dissociierten Stoffe wirken viel kräftiger. Unter diesen Umständen ist es zu vermuten, dass die Jonen der invertierenden Säure selbst auf die Menge des aktiven Rohrzuckers Einfluss ausüben. Die von diesem Gesichtspunkte aus berechneten Werte der Inversionsgeschwindigkeit stimmen sehr gut mit den von Ostwald beobachteten überein. In dieser Weise erklärt sich der Mangel an Proportionalität zwischen der Menge von dissociiertem Wasserstoff und der Inversionsgeschwindigkeit. Die Forderung, dass, da ja die Wirkung der stark-dissociierten Körper eine Wirkung ihrer Jonen ist, der Einfluss dieser Körper eine in Bezug auf die Jonen additive Eigenschaft sei, findet sich auch durch den Vergleich der Nitrate von *K*, *Na* und NH_4 mit den Chloriden derselben Metalle und der *H*-Verbindungen von *Cl*, *Br* und NO_3 mit den *K*-Verbindungen derselben negativen Jonen bestätigt. Ebenso zeigt es sich, dass bei den Säuren sowohl wie bei den Salzen die Wirkung der Jonen von der Temperatur ziemlich unabhängig ist, indem die Funktion $f(x)$, welche aus bei $52{\cdot}5^0$ angestellten Versuchen mit *HBr* berechnet ist, auch für die Versuche bei 25^0 sich als verwendbar erweist.

Leipzig, zweites (physikalisch-)chemisches Laboratorium. Juli 1889.

Über die Dampfdichtebestimmung einiger Elemente und Verbindungen bei Weissglut.

Von

Heinrich Biltz und Viktor Meyer.[1])

(Mit einem Holzschnitt.)

Vor etwa zwei Jahren brachen V. Meyer und J. Mensching ihre auf Dichtebestimmungen hochsiedender Substanzen gerichteten Untersuchungen ab, weil es ihnen nicht gelang, die von ihnen damals erreichte Temperatur — etwa 1400° bis 1450° — zu steigern; denn wenn auch C. Langer und V. Meyer in ihren „pyrochemischen Untersuchungen“[2]) Dichtemessungen von Gasen bei 1700° ausgeführt hatten, so gestattete doch ihr, auf der Benutzung eines horizontalen Versuchsrohrs basiertes Verfahren keine Anwendung auf feste Körper, die in einer vertikal stehenden Birne untersucht werden müssen. Nun haben in der letzten Zeit die Herren Nilson und Pettersson in Stockholm verschiedentlich Dichtebestimmungen veröffentlicht, die sie bei einer Temperatur von 1600° ausgeführt hatten; auf die Anfrage des einen von uns teilte uns Herr Prof. Nilson in liebenswürdigster Weise alle Einzelnheiten des bisher nur der Idee nach publizierten Heizverfahrens mit, nach dem es ihnen möglich gewesen ist, die Temperatur eines Perrotschen Gasofens durch eigenartige Hinzuführung von Gebläseluft auf jene sehr hohe Temperatur zu steigern. Unter Anwendung dieser Methode haben wir die vor zwei Jahren abgebrochenen Untersuchungen wieder aufgenommen und berichten in folgendem über unsere Resultate.[3])

Die Dichtebestimmungen wurden nach dem Gasverdrängungsverfahren ausgeführt. Als Verdampfungsgefäss dienten die von dem einen von uns und J. Mensching beschriebenen, innen und aussen glasierten Porzellanbirnen der Berliner Kgl. Porzellanmanufaktur.[4]) Dieselben wurden im

[1]) Der kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen mitgetheilt am 20. Mai 1889.

[2]) Braunschweig 1884.

[3]) Eine kurze Mitteilung der Resultate ist in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 725. 1889 veröffentlicht.

[4]) Die kgl. Porzellanmanufaktur hält diese Birnen jetzt vorrätig und zeigt sie in ihrem Katalog zu einem Preise von 8 ℳ pro Stück ohne Kompensator an.

Ofen direkt durch die Flammen erhitzt. Da jedoch mit ihnen bei einer so hohen Temperatur noch keine eingehenden Untersuchungen angestellt worden waren, prüften wir zunächst, ob die Wandungen der Birne für Flammengase bei der Versuchstemperatur impermeabel sind. Ein Platinrohr wurde durch den Hals in die Birne eingeführt und durch dieses Kohlensäure durch den erhitzten Apparat geleitet; die austretende Kohlensäure wurde in einem Schiffschen Apparat durch Alkali absorbiert. Nach Verdrängung der Luft aus der Birne wurde drei Minuten lang das von der Lauge nicht absorbierte Gas — die Verunreinigungen der Kohlensäure — aufgesammelt und nach längerem Durchschütteln mit der Lauge in einem Messrohr gemessen. Jetzt wurde bei voller Glut des Ofens der Kohlensäurestrom unterbrochen und nach 10 Minuten wieder auf drei Minuten hergestellt. Wären Flammengase eingedrungen, so würden diese nun durch die Kohlensäure in den Messapparat übergeführt und so bestimmt worden. Die Differenz beider Volumina 0·02 ccm ist so gering, dass man daraus auf völlige Undurchdringlichkeit der Porzellanwandungen für die hier in Betracht kommenden Flammengase schliessen muss.

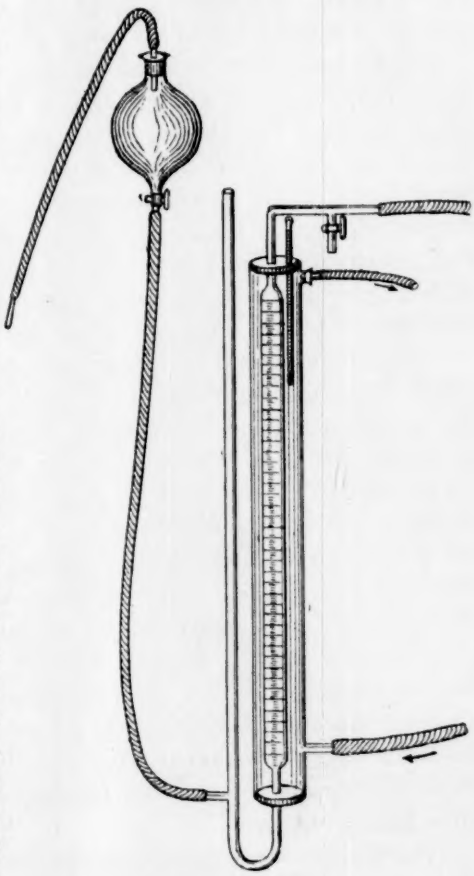
Die Porzellanbirnen erweichen bei der Ofentemperatur beträchtlich, jedoch verändern sie ihr Volumen nicht, wie mehrfache Ausmessungen derselben vor und nach der Erhitzung ergaben, wenn weder innen noch aussen ein Überdruck entsteht. Einmal geschah dies, allerdings nur in geringem Masse, bei der höchsten Ofentemperatur und alsbald löste sich der Boden auf der einen Seite unter Bildung eines weit klaffenden Spaltes los. Um die Widerstandsfähigkeit der Birnen zu erhöhen, umwickelten wir sie mit einem dicken Platinblech, welches der Porzellanwandung überall eng auflag und mit dieser durch die leicht schmelzende Glasur fest verbunden wurde.

Als Kopf des Apparates wurde die von uns angegebene Fallvorrichtung[1]) benutzt, nur wurde, da es sich bei den Temperaturmessungen um einen für längere Zeit absolut dichten Schluss handelt, der Vorsicht halber der als Verschluss dienende, mit Gummischlauch überzogene kleinere Glasstab mit einem weiteren, das obere Ende der Fallvorrichtung ebenfalls umschliessenden Kautschukschlauch umgeben, welcher durch zwei Ligaturen fest mit Fallvorrichtung und Glasstab verbunden wurde. Ebenso wurde auf den absolut dichten Schluss der übrigen Verbindungsstellen peinlichste Sorgfalt verwandt; sämtliche dabei zur Verwendung kommenden Schläuche wurden vor jeder Benutzung genau untersucht und an den zu verbindenden Teilen mit Ligaturen befestigt.

---

[1]) Nachr. d. kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1888, S. 19; d. Zeitschr. **2**, 188. 1888.

Das Ausführungsrohr der Fallvorrichtung wurde durch ein enges Bleirohr (innerer Durchmesser $1^1/_2$ mm) mit einer Gasbürette verbunden, die zur Messung der bei der Temperaturmessung und bei der Dichtebestimmung verdrängten Gasmengen diente. Der Gasofen selbst war in einer grossen, von der Decke bis zum Boden reichenden Kapelle des Arbeitsraumes aufgestellt, so dass wir, durch die Wände resp. Fenster der Kapelle vor der Ausstrahlung geschützt, uns dicht neben ihm lange Zeit aufhalten konnten. Ausserhalb der Kapelle war die Gasbürette aufgestellt. Die Verbindung derselben mit der Birne durch ein Bleirohr erwies sich sowohl des geringen Volumens, als auch der Biegsamkeit und leichten Handhabung desselben wegen als sehr praktisch.



$^1/_{12}$ natürl. Grösse.

Die Gasbüretten (vgl. Figur) sind ganz nach dem Muster der in einer früheren Arbeit[1]) des einen von uns beschriebenen in der Ilmenauer Glashütte hergestellt und vom hiesigen Mechaniker Apel montiert worden. Die grössere war in 200 ccm geteilt und zwar von $^1/_{10}$ ccm zu $^1/_{10}$ ccm. Die Länge der Skala betrug 81 cm. Das mit Teilung versehene Rohr war von einem 5 cm weiten und 92 cm langen Glasmantel umgeben, durch den Kühlwasser mittelst der zwei Rohransätze, die dicht über und unter den Stopfen mündeten, geleitet werden konnte. Zum Einstellen der Sperrflüssigkeit im zweiten Schenkel des U-förmigen Rohres diente der Kugelteil; um zu diesem Zweck jedoch an dem zu ihm füh-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2767. 1888.

renden Gummischlauch nicht zu stark saugen resp. blasen zu müssen, konnte die Kugel gesenkt und gehoben werden, so dass nur die feinere Einstellung mittelst Saugens und Blasens bewerkstelligt zu werden brauchte. Das Rohr, welches in den Messcylinder führt, war dickwandig und von geringem innern Durchmesser (0·7 mm). An ihm befand sich eine Gabelung, deren einer Zweig mit einem Hahn geschlossen werden konnte. Durch diesen Rohransatz konnte die Birne und das Messrohr mit der Aussenluft in Verbindung gesetzt werden, was z. B. zum genauen endgültigen Einstellen der Sperrflüssigkeit (vgl. S. 256) im Messrohr beim Beginn des Versuches unbedingt nötig ist. Die Ablesungen wurden mit einer Lupe ausgeführt, während hinter den abzulesenden Meniskus eine Kerzenflamme gehalten wurde; auf diese Weise gelang es, bis auf $^1/_{20}$ ccm genau abzulesen. In gleicher Weise war die kleinere Glasbürette konstruiert und ausgerüstet; sie war in 50 ccm geteilt; die Länge der Teilung betrug 39 cm. Beide Gasbüretten waren von demselben Kühlwasserstrom umgeben; in jedem Kühlmantel befand sich ein in $^1/_5$ Grade geteiltes Thermometer, das die Temperatur des Kühlwassers abzulesen gestattete. Nach Angabe dieser Thermometer wurde der Kühlwasserstrom so reguliert, dass in beiden Apparaten genau die gleiche Temperatur herrschte.

Sowohl die bei der Temperaturmessung, als auch die bei der Dampfdichtebestimmung verdrängte Luft wurde in der Gasbürette gemessen. Vor Beginn der Temperaturmessung wurde die Sperrflüssigkeit — wir verwandten bei allen unseren Versuchen Wasser — in beiden Apparaten auf den Nullpunkt eingestellt; da nach Beendigung derselben der Meniskus im Hauptapparat auf etwa 170 stand, so würde ein geringes Schwanken der Temperatur im Messcylinder während der Dampfdichtebestimmung eine nicht unbedeutende Änderung dieses Volumens bewirkt haben, eine Änderung, die die Bestimmung des entstandenen Dampfvolumens leicht hätte ungenau machen können. Deshalb wurde nach Beendigung der Temperaturbestimmung der zur Atmosphäre führende Hahn an der Messbürette geöffnet, die Sperrflüssigkeit auf etwa Teilstrich 10 eingestellt und der Hahn wieder geschlossen. Auf diese 10 ccm Luft konnte eine Temperaturschwankung von ein, zwei Zehntel Grad natürlich keinen bemerkbaren Einfluss ausüben.

Zur Messung der Temperatur auf luftthermometrischem Wege benutzten wir in bekannter Weise die Birne als Pyrometer. Da dieselbe aber nicht wie unser Platin- und unsere Glasapparate mit einem engen Zuleitungsrohr versehen war, mittelst dessen der Inhalt der Birne durch ein anderes Gas verdrängt werden konnte — die Einführung einer Platinröhre in den erhitzten Apparat und das Herausziehen derselben nach der Temperatur-

messung nicht angängig war, da hierbei das Eindringen von etwas Luft nicht zu vermeiden ist, zudem ein Platinrohr innen an die Wandung des Halsteils anschmolz und durch die zähe Glasurmasse so fest gehalten wurde, dass es, so lange der Apparat heiss war, nicht entfernt werden konnte — so war es nicht möglich, nach dem von Crafts und V. Meyer herrührenden Verfahren die bei der zu messenden Temperatur in der Birne enthaltene Luftmenge zu bestimmen und daraus die Temperatur zu berechnen. Aus diesem Grunde verwandten wir das alte, einfache, von Regnault schon benutzte und verbesserte Verfahren,[1]) nach dem das aus dem Pyrometer bei der Erwärmung verdrängte Luftvolumen in einer Messbürette bei Atmosphärendruck gemessen wird. Neben dem Halsteil der Birne befand sich ein ihm gleicher Kompensator, der mit einer zweiten, der ersten absolut gleichen Fallvorrichtung versehen war, von der ein dem ersten gleiches Bleirohr zu der kleineren Gasbürette führte, in der die aus dem Kompensationsapparat austretende Luftmenge bestimmt wurde. Die Differenz des aus dem Hauptapparat und des aus dem Kompensator ausgetriebenen Luftquantums ist gleich der aus der Birne allein verdrängten Luftmenge. Um ferner die ursprünglich in der Birne enthaltene Luftmenge zu bestimmen, wurde der Apparat mit Wasser ausgemessen, wobei die Temperatur desselben natürlich in Rechnung gezogen wurde; ebenso wurde das Volumen des Kompensators bestimmt. Die Differenz beider ergab das Volumen der Birne allein bei 0^0 und 700 mm $= V$. Ferner wurde Druck und Temperatur der Birne — von einer Abkühlung der Birne auf 0^0 vor dem Anwärmen, wie es Nilson und Pettersson vornahmen, wurde als mit zu grossen Unbequemlichkeiten und Gefahren für den Porzellanteil verbunden Abstand genommen — im Moment des völligen Abschlusses des Apparates genau bestimmt und aus diesen Daten die bei Beginn des Versuches in der Birne enthaltene Luftmenge auf Normalbedingungen umgerechnet bestimmt. Die Differenz dieses Volumens und des auf Normalbedingungen reduzierten Volumens des aus der Birne ausgetretenen Gases ergiebt die in der Birne im Moment der Temperaturbestimmung noch enthaltene Gasmenge v. Aus V, v, α, dem Ausdehnungskoeffizienten des Gases und γ, dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Porzellans ($\gamma = 0{\cdot}0000108$[2]) berechnet sich die Versuchstemperatur T zu

$$T = \frac{V - v}{v.\alpha - V.\gamma}.$$

[1]) Mémoire de l'académie royale des sciences de France **21**, 163. 1847.
[2]) Vgl. Le Chateliers Bestimmungen Compt. rend. **107**, 862. 1888.

Die zur Berechnung der Temperatur nötigen Daten sind also:

1) Das Volumen der Birne unter Normalbedingungen.
2) Die vor dem Anheizen im Ofen herrschende „Anfangstemperatur".
3) Der Barometerstand während des Versuches.
4) Die in den zwei Gasbüretten gemessenen Volumina.
5) Die „Ablesetemperatur", bei der die Volumina gemessen sind.

Bei dieser Art der Temperaturbestimmung musste ganz besonders auf eine absolute Reinheit und Trockenheit der Birne geachtet werden, da die geringsten Feuchtigkeitsspuren einen sehr bedeutenden Fehler in dem Resultat hervorgebracht hätten. Die Art der Reinigung nach einem Versuche hing natürlich ganz von den Eigenschaften des dabei benutzten Körpers ab. Zur Trocknung wurde die Birne mit Alkohol und Äther gewaschen, und unter Durchsaugen eines kräftigen Luftstromes erhitzt. Alsdann wurde die ebenso gereinigte und getrocknete Fallvorrichtung aufgesetzt und befestigt, und der Apparat durch eine Wasserstrahlpumpe evakuiert; war dies geschehen, so wurde er mit getrockneter Luft (Luft, die im langsamen Strome mehrmals durch Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid geleitet war) gefüllt. Dies wurde etwa sechs- bis zehnmal wiederholt und während dessen der Apparat ziemlich stark erhitzt. Schliesslich liessen wir ihn abkühlen, während die dabei in ihn eintretende Luft durch die Trocknungsmittel streichen musste. Vor dieser letzten Trocknung wurde jedesmal geprüft, ob der Apparat vollkommen dicht schlösse, d. h. das durch eine gute Wasserstrahlpumpe erzeugte Vakuum unverändert hielte.

Selbstverständlich ist nicht zu übersehen, dass die Temperaturmessungen nicht zu weitgehenden Ansprüchen auf Genauigkeit Genüge leisten können. Bei 1700° sind nur noch 14% bis 15% der bei 0° im Apparat enthaltenen Luft vorhanden: demgemäss wird eine nicht ganz unbedeutende Temperaturänderung nur eine geringe Volumenänderung hervorbringen, ein geringer Ablesefehler also einen nicht unbeträchtlichen Fehler im Resultat erzeugen, und zwar wird dieser Fehler bei gleicher Grösse des Ablesefehlers um so beträchtlicher sein, je höher die zu messende Temperatur ist. Ferner werden die Ungenauigkeiten in der Bestimmung der übrigen Grössen, namentlich bei der Bestimmung des Volumens der Birne — man denke daran, dass nie ein Halsteil einem Kompensator absolut gleich ist — auf das Resultat einen merklichen Einfluss ausüben. Auch kann jedesmal nur eine einzige Temperaturmessung ausgeführt werden, während bei der Salzsäure-Verdrängungsmethode bequem vier hintereinander gemacht werden können.

Nichtsdestoweniger beweist die relativ grosse Übereinstimmung der

unter gleichen Verhältnissen mit verschiedenen Apparaten angestellten Versuche, dass der wirkliche Fehler der Messungen nicht gross ist. Es sind auch die Erscheinungen, die das erweichende Porzellan zeigt, dieselben, wie sie in der Königlichen Porzellanmanufaktur bei Temperaturen beobachtet werden, die nach den dort üblichen Messmethoden als dieselben wie die unseren bestimmt worden sind. Wenn auch die bei dieser Arbeit von uns benutzte Methode nicht so genau ist als die Verdrängungsmethode, so ist sie doch ebenso genau, als das von Nilson und Pettersson bei ihren Dichtebestimmungen angewandte Verfahren, das ihr ja auch im allgemeinen recht ähnlich ist. Alles in allem können wir sagen, dass unsere Versuchstemperatur zwischen 1600° und 1700° liegt, und dass die späteren Versuche zumal sicher bei letzterer Temperatur angestellt sind. Dass diese Temperatur aber höher ist als die von Nilson und Pettersson erreichte, erklärt sich vor allem wohl dadurch, dass wir mit einem grösseren Perrotschen Ofen und unter ganz besonders günstigen Bedingungen der Gebläseluft- und Gaszuleitung sowie der Ableitung der Verbrennungsgase arbeiteten.

Zur Übung stellten wir nach diesem Verfahren der Temperaturmessung zunächst einige Messungen bekannter Temperaturen an. Obgleich sich eine höhere Temperatur hierzu besonders geeignet hätte, weil diese ein besseres Bild von der grösseren oder geringeren Genauigkeit des Verfahrens für unsere Zwecke gegeben hätte, wählten wir doch den Siedepunkt des Wassers hierfür, weil dessen Temperatur leicht und sicher zu erzielen ist. Da innerhalb dieses geringen Temperaturintervalls mehr als ein Viertel des gesamten Luftinhalts der Birne austritt, musste diese Temperatur natürlich recht genau gefunden werden.

Siedepunktsbestimmung des Wassers.

Volumina ausgetreten aus dem Hauptapparat	dem Kompensator	Anfangstemperatur	Druck	Ablesetemperatur
43·1	1·7	11·0	756	10·2
43·7	1·6	10·3	758	10·3

Das Volumen der Birne betrug 175·5 ccm; demnach berechnet sich die Temperatur zu 99·57° (statt 99·85) und zu 99·51° (statt 99·93).

Alle Dichtebestimmungen wurden in reinem Stickstoff ausgeführt. Dieser wurde nach der von dem Einen von uns angegebenen Methode [1])

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 921. 1888.

aus der atmosphärischen Luft gewonnen und aufs sorgfältigste gereinigt. Mittelst eines engen langen Glasrohres wurden von dem so bereiteten Stickstoff etwa 10 bis 12 l in langsamem Strome — das Durchleiten dauerte wenigstens zwei Stunden — durch die kalte Birne geleitet. Während das Glasrohr aus dem Porzellanapparate gezogen wurde, wurde seitlich durch die Ausführungsöffnung der Fallvorrichtung Stickstoff durch diese geleitet, und dann nach Entfernung des Glasrohres ohne Unterbrechung des Stickstoffstromes die Substanz eingeführt. Durch dies Verfahren, speziell dadurch, dass die Substanz in der Kälte vor Beginn des Anheizens des Ofens[1]) in die Fallvorrichtung eingeführt wurde, wurde verhindert, dass auch die geringsten Luftspuren mit in den Apparat eindrangen. Schliesslich wurde der Apparat in der oben angegebenen Weise verschlossen, der Stickstoffstrom jetzt erst unterbrochen und das Ausführungsrohr der Fallvorrichtung sofort mit dem inzwischen auch mit Stickstoff gefüllten Bleirohr verbunden. Nachdem die Sperrflüssigkeit in der Bürette auf den Nullpunkt eingestellt war, wurde schliesslich der an ihr befindliche zur Atmosphäre führende Hahn geschlossen.

Besonderer Wert wurde darauf gelegt, den Deckel des Ofens zu dichten. Zwei dicke Chamotteplatten, die auf der Seite, wo sie aneinander lagen, mit Einschnitten versehen waren, verschlossen das im Deckel befindliche Loch, und liessen nur den Hals des Apparates und den Kompensator durch die Einschnitte gehen. Die Zwischenräume zwischen diesen und den Steinen wurden mit Asbest verstopft, und schliesslich alle Fugen mit Chamottebrei verstrichen. Dadurch wurde jede irgend erhebliche Ausstrahlung des Ofens nach oben hin vermieden, so dass die Fallvorrichtungen nicht viel über Zimmertemperatur erwärmt wurden. Zu weiterem Schutz derselben war über dem Ofendeckel noch ein Blechschirm angebracht.

Jetzt war der Apparat zum Anheizen vorbereitet. Bei der vortrefflichen Beschaffenheit des Porzellans war es möglich, das Anwärmen ohne jede Gefahr für die Birne sehr zu beschleunigen, so dass nach etwa 40 Minuten schon eine Temperatur von ca. 1200° im Ofen herrschte. Nun wurde das mit einem Gasmotor getriebene Gebläse (aus der Fabrik von Rost & Comp. in Dresden) in Betrieb gesetzt und nach der Nilson-Petterssonschen Methode Luft von etwa 70 bis 90 mm Quecksilber-Überdruck eingeblasen. Nach etwa 40 Minuten war dann die Temperatur so gut wie konstant; nur noch ein minimales Steigen derselben war zuweilen zu be-

[1]) Ein Öffnen des erhitzten Apparates, wie es Alex. Scott in seiner weiterhin noch zu besprechenden Arbeit vorgenommen hat, ist absolut unzulässig.

obachten. Aber erst 60 bis 70 Minuten nach Inbetriebsetzung des Gebläses wurde der Versuch angestellt. Diese Bedingungen sind erst nach und nach völlig ausprobiert worden, und so erklärt es sich, dass die ersten Versuche noch nicht bei den extremen Hitzegraden ausgeführt worden sind, wie die späteren, bei denen eine Temperatur von etwa 1700° im Ofen herrschte.

Wismut.

V. Meyer und J. Mensching hatten seiner Zeit den Versuch[1]) gemacht, die Dampfdichte des Wismuts zu bestimmen. Sie fanden, dass dieses Metall bei 1400° bis 1450° in geringem Masse zu verdampfen beginnt, dass die Verdampfung jedoch zu langsam und unvollständig vor sich geht, als dass eine Dichtebestimmung Aussicht auf Erfolg hätte. Bei der uns jetzt zu Gebote stehenden Temperatur verdampfte Wismut mit genügender Schnelligkeit, dass einer Dichtebestimmung keine Schwierigkeiten im Wege stehen. Das Wismutmetall wurde in Stückchen ohne Eimer abgewogen und zur Dichtebestimmung benutzt. Zwei Versuche ergaben folgende Resultate.

Temperaturmessung.

Volumen ausgetreten aus dem Hauptapparat	dem Kompensator	Anfangstemperatur	Druck	Ablesetemperatur
155·5	6·65	13·6	747	11·7

Das Volumen der Birne betrug 175·1 ccm; danach berechnet sich die Temperatur zu **1626°**.

Dichtebestimmung des Wismuts bei dieser Temperatur.

Substanz	Volumen	Druck	Temperatur	Dichte
0·1237	8·6	747	12	11·983

Temperaturmessung.

Volumen ausgetreten aus dem Hauptapparat	dem Kompensator	Anfangstemperatur	Druck	Ablesetemperatur
177·85	8·5	10·3	742	11·7

[1]) Nachr. d. kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1887, S. 258. Inaug.-Diss. von J. Mensching, Göttingen 1887.

Das Volumen der Birne betrug 197·04 ccm; demnach berechnet sich die Temperatur auf **1640°**.

Dichtebestimmung des Wismuts bei dieser Temperatur.

Substanz	Volumen	Druck	Temperatur	Dichte
0·1011	8·35	742	11·3	10·125

Trotzdem beide Versuche bei ziemlich derselben Temperatur angestellt wurden, sind die gefundenen Werte recht verschieden. Der Grund hierfür liegt darin, dass beim ersten Versuch etwas zu viel Substanz verwandt worden ist, so dass durch die bei der enormen Temperatur äusserst heftige Bewegung der Moleküle in der Birne schon Teile des Dampfes in den oberen kälteren Teil des Halses gelangten und sich dort kondensierten, ehe alle Substanz verdampft war, was übrigens nicht zu verwundern ist, wenn man bedenkt, dass der Wismutdampf bei unseren Versuchen etwa 60 ccm in der Birne einnimmt, die volle Verdampfung aber über eine Minute dauert. Dass dies in der That der Grund war, zeigte sich in dem plötzlichen Aufhören der Volumenvermehrung und dem unmittelbar darauf folgenden Zurücksteigen der Sperrflüssigkeit. Beim zweiten Versuch blieb die Sperrflüssigkeit nach Beendigung der Verdampfung längere Zeit — wenigstens eine Minute — ruhig stehen, ehe sie zurückging; der in diesem Versuche erhaltene Wert entspricht also der wirklichen Dampfdichte des Wismut bei 1640° unter den herrschenden Bedingungen. Da beide Werte aber kleiner sind als der der Molekulargrösse Bi^2 zukommende 14·4, so ist nicht daran zu zweifeln, dass die Molekulargrösse des Wismut durch die Formel Bi_1 ausgedrückt ist. Das Wismutmolekül besteht also aus einem Atom, ebenso wie die Moleküle der übrigen Metalle, deren Molekulargrösse man bisher kennt, des Quecksilbers, Cadmiums, Zinks. Der Wismutdampf ist bei 1640° noch nicht in ein normales Gas übergegangen, und so erklärt sich der von uns gefundene Mittelwert; bei einer entsprechend höheren, zur Zeit freilich kaum anwendbaren Temperatur würde zweifellos der Wert 7·2 gefunden werden.

Dieser Erfolg ermutigte uns mit

Zinn

Versuche anzustellen, welches den Angaben der älteren Litteratur zufolge über 1400° verdampfen soll. Unsere Beobachtungen ergaben, dass Zinn allerdings bei 1650 bis 1700° verdampft, aber doch so langsam, dass eine Dichtebestimmung resultatlos verlaufen wäre. Das Bild, das die Ver-

dampfung des Zinns uns gewährte, war etwa dasselbe, wie es die des Wismut bei 1450° geboten hatte.

Phosphor.

Eine Untersuchung des Phosphor bei 1700° musste zu den schönsten Erwartungen berechtigen, da J. Mensching und V. Meyer[1]) bei der um 250° niedrigeren Temperatur bereits den Wert 3·03 erhalten hatten, während 2·15 der dem Molekül P_2 entsprechende Wert ist. Zu hoffen war, dass der dem Molekül P_2 entsprechende Wert gefunden würde oder ein niedrigerer. Unsere Hoffnungen sind, wie die weiter unten angegebenen Bestimmungen zeigen, unerfüllt geblieben.

Als Substanz wurde bei diesen Versuchen roter Phosphor verwandt, der mehrfach mit Wasser ausgekocht und oftmals gewaschen, alsdann mit Alkohol und Äther geschüttelt und getrocknet worden war; er wurde über Schwefelsäure im Vakuum aufbewahrt. Abgewogen wurde er in sehr kleinen, einseitig zugeschmolzenen Röhrchen aus papierdünnem Glase, die nach der Wägung mit ausgeglühtem Asbest verschlossen wurden. Dass diese Fläschchen keine sauerstoffhaltige Luft etwa mit in die Birne bringen könnten, wurde dadurch vermieden; fast zum Überfluss wurden sie nach der Wägung bis zum Versuch in einer Atmosphäre von Kohlensäure im Exsiccator aufbewahrt.

Da diese Gläschen meist so fest an die Birnenwandung anschmolzen, dass sie nach dem Versuch nicht mehr entfernt werden konnten, musste eine entsprechende Korrektur an dem zur Temperaturberechnung der nächsten Bestimmung benutzten Volumen angebracht werden. Nach mehreren derartigen Versuchen wurde je das Volumen der Birne neu bestimmt.

Temperaturmessung.

Volumen verdrängt aus dem Hauptapparat	dem Kompensator	Anfangstemperatur	Druck	Ablesetemperatur
158·1	6·6	11·0	747	12·0

Das Volumen der Birne betrug 175·2 cc; demnach berechnet sich die Temperatur zu **1677·5°**.

Dichtebestimmung des Phosphors bei dieser Temperatur.

Substanz	Volumen	Druck	Temperatur	Dichte
0·0508	13·15	747	12·5	3·226

[1]) Nachr. d. kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1887, S. 258.

Temperaturmessung.

Volumen ausgetreten aus dem Hauptapparat	dem Kompensator	Anfangs-temperatur	Druck	Ablese-temperatur
158·4	6·4	10·6	747	12·0

Das Volumen der Birne betrug 175·1 cc; demnach berechnet sich die Temperatur auf **1708·5°**.

Dichtebestimmung des Phosphors bei dieser Temperatur.

Substanz	Volumen	Druck	Temperatur	Dichte
0·0404	10·7	747	12·2	3·147

Beide Versuche ergaben gut untereinander übereinstimmende Werte, die aber nicht nur nicht kleiner, sondern sogar etwas grösser als die bei 1400° erhaltenen Werte waren. Bei der Vorsicht, mit der unsere Versuche angestellt waren, war ein bedeutender Fehler ausgeschlossen. Um nun zu konstatieren, ob die damalige Bestimmung mit irgend einem Fehler behaftet gewesen sei, stellten wir eine Revisionsbestimmung an. Dieselbe wurde in einem grossen Kohlenofen von 34 cm grösserem und 26 cm kleinerem Durchmesser (der Querschnitt des Ofens war aus besonderen Gründen oval) und 60 cm Höhe des Feuerraums vorgenommen, dessen Abzug in den grossen Schornstein des Laboratoriums führt. Dieser Ofen war von einem hohlen, etwa 50 qcm im Querschnitt haltenden Ring umgeben, der etwa in der Höhe der im Ofen zu erhitzenden Birne mit vier Düsen in den Feuerraum mündete und durch diese Gebläseluft in den Ofen treten liess. Dadurch sollte eine gleichförmigere Erhitzung der verschieden hoch gelegenen Teile der Birne bewirkt werden. Das Heizmaterial bestand aus gleichen Teilen Coke und Holzkohlen; damit es nicht mit der Birne selbst in Berührung käme, war diese von einem weiten Thonrohr umgeben, welches durch den Rost bis auf den Boden des Ofens ging, anderseits bis kurz über den Deckel reichte.

Temperaturmessung.

Volumina ausgetreten aus dem Hauptapparat	dem Kompensator	Anfangs-temperatur	Druck	Ablese-temperatnr
158·4	10·4	12·0	743	12·0

Das Volumen der Birne betrug 175·5 ccm; demnach berechnet sich die Temperatur auf **1484°**.

Trotzdem die Dimensionen dieses Ofens bedeutend grösser sind als die des alten, mit dem vor zwei Jahren die Bestimmungen gemacht worden waren, und die Abzugsvorrichtungen vorzüglich funktionierten, wurde mit ihm nur eine um ein geringes höhere Temperatur erzielt als damals. Es scheint demnach bei 1500° die Maximaltemperatur eines mit dem Holzkohle-Cokegemisch geheizten Ofens zu liegen, vorausgesetzt, dass die ihm zugeführte Luft nicht vorgewärmt ist.

Dichtebestimmung des Phosphors bei dieser Temperatur.

Substanz	Volumen	Druck	Temperatur	Dichte
0·0490	11·3	743	120	3·632

Der Versuch zeigt die Unhaltbarkeit des Wertes 3·03 bei 1450° und muss daher in dem älteren Versuche von Mensching und V. Meyer ein Fehler angenommen werden. Ferner wird durch diesen Versuch die Kenntnis der Kurve, die die Zersetzung des Phosphormoleküls P_4 ausdrückt, in erwünschter Weise erweitert[1]). Die dem Molekül P_4 entsprechende Dichte ist 4·29. Bei mässiger Rotglut, ca. 800°—900°, ist die Dichte 3·85; bei heller Gelbglut (1200°—1300°) 3·715; bei beginnender Weissglut (1500°) 3·632; bei blendender Weissglut (1700°) 3·186 im Mittel zweier Bestimmungen. Diese so langsam vor sich gehende Abnahme der Dichte lässt kaum die Hoffnung zu, dass es uns jemals gelingen wird, zu einem endgültigen Resultat betreffs der Molekulargrösse des Phosphors bei hoher Temperatur zu kommen, entsprechend dem bei niederer Temperatur gültigen Werte P_4.

Antimon.

Die Dampfdichtebestimmung des Antimon ist zuerst von J. Mensching und V. Meyer[1]) versucht worden. Es gelang ihnen, Antimon in reichlicher Menge zu verdampfen und dabei die Werte 12·31 und 12·48 für die Dampfdichte zu erzielen, während 12·37 dem Molekül Sb_3, 8·25 dem Molekül Sb_2 entspricht. Schon damals machten sie darauf aufmerksam, dass man aus diesen Werten nicht auf die Molekulargrösse Sb_3, sondern vielmehr Sb_2 oder Sb_1 schliessen müsse, und dass zunächst bei höhe-

[1]) Nachr. d. kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1887, S. 258.

ren Temperaturen Bestimmungen ausgeführt werden müssten. Dies haben wir jetzt gethan und sind zu folgenden Werten gelangt.

Temperaturmessung.

Volumen ausgetreten aus dem Hauptapparat	Volumen ausgetreten aus dem Kompensator	Anfangstemperatur	Druck	Ablesetemperatur
173·85	6·15	10·7	745	11·7

Das Volumen der Birne betrug 197·04 ccm; demnach berechnet sich die Temperatur auf **1572°**.

Dichtebestimmung des Antimons bei dieser Temperatur.

Substanz	Volumen	Druck	Temperatur	Dichte
0·0984	7·65	745	12·0	10·743

Temperaturmessung.

Volumen ausgetreten aus dem Hauptapparat	Volumen ausgetreten aus dem Kompensator	Anfangstemperatur	Druck	Ablesetemperatur
175·7	6·9	9·5	748	10·5

Das Volumen der Birne betrug 197·04 ccm; demnach berechnet sich die Temperatur auf **1640°**.

Dichtebestimmung des Antimons bei dieser Temperatur.

Substanz	Volumen	Druck	Temperatur	Dichte
0·0503	4·25	748	10·5	9·7815

Aus demselben Grunde wie bei der ersten Bestimmung der Wismutdichte ist der erste Wert 10·743 vielleicht etwas zu gross ausgefallen, und der zweite 9·781 als der der Versuchstemperatur entsprechende zu betrachten. Allerdings ist hier zu berücksichtigen, dass die Temperaturdifferenz bei beiden Versuchen nicht ganz unbedeutend ist. Beide Werte zeigen jedoch, dass die Frage nach der Molekulargrösse des Antimon bei 1650° noch nicht definitiv zu lösen ist, und dass die schon vor zwei Jahren aus den damaligen Resultaten gezogene Schlussfolgerung, die Molekulargrösse des Antimons sei durch die Formeln Sb_2 oder Sb_1, auszudrücken, nicht verändert wird.

Arsen.

Noch günstiger als beim Phosphor und Antimon lagen die Verhältnisse beim Arsen; denn bei ihm ist schon vor zwei Jahren von J. Mensching und V. Meyer[1]) der Wert 6·53 gefunden worden, während 5·201 der Molekulargrösse As_2 entspricht. Das von uns benutzte Arsen stammt aus derselben Quelle wie das damals angewandte und wurde ebenfalls durch Sublimation in einer Kohlensäureatmosphäre gereinigt. Die Sublimation wurde in einem grossen Reagiercylinder vorgenommen; die an den Wänden desselben sich absetzenden Krusten wurden verworfen, da sie eventuell noch Spuren der leichter flüchtigen arsenigen Säure enthalten konnten und nur ausgesuchte, prächtige Krystallblätter aus dem inneren Teile des Sublimats wurden verwandt. Das Arsen wurde ebenso wie der Phosphor in sehr kleinen, äusserst dünnwandigen Glasröhrchen abgewogen und so zum Versuche verwandt.

Temperaturmessung.

Volumen ausgetreten aus dem Hauptapparat	Volumen ausgetreten aus dem Kompensator	Anfangstemperatur	Druck	Ablesetemperatur
176·8	7·7	12·0	747	10·0

Das Volumen der Birne betrug 197·8 ccm; demnach berechnet sich die Temperatur auf **1714·5°**.

Dichtebestimmung des Arsens bei dieser Temperatur.

Substanz	Volumen	Druck	Temperatur	Dichte
0·0783	11·95	747	11·6	5·451

Temperaturmessung.

Volumen ausgetreten aus dem Hauptapparat	Volumen ausgetreten aus dem Kompensator	Anfangstemperatur	Druck	Ablesetemperatur
177·2	7·5	13·0	737·5	12·8

Das Volumen der Birne betrug 197·8 ccm; demnach berechnet sich die Temperatur auf **1736°**.

[1]) Nachr. d. kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1887, S. 258.

Dichtebestimmung des Arsens bei dieser Temperatur.

Substanz	Volumen	Druck	Temperatur	Dichte
0·0667	10·1	737·5	14·5	5·543

Diese Werte stimmen ziemlich genau auf die Molekulargrösse As_2. Ob sie jedoch nur Dissociationswerte sind, welche, entsprechend dem beim Wismut gefundenen, auf den Wert As_1 hinweisen, oder ob in der That dem Arsen bei hoher Temperatur die Molekulargrösse As_2 zukommt, dies zu entscheiden wird erst möglich sein, wenn bei einer noch höheren Temperatur Bestimmungen angestellt sind.

Thallium.

Ein Versuch, Thallium behufs einer Dichtebestimmung des Dampfes zu vergasen, ist unseres Wissens noch nicht angestellt. Da die Angaben der Litteratur zufolge dies bei der uns zu Gebote stehenden Temperatur unschwer möglich sein musste, so zogen wir auch dies Metall in den Kreis unserer Untersuchungen. Die Substanz wurde der Sammlung des hiesigen Laboratoriums entnommen; aus dem Innern eines grösseren getrockneten Blockes wurde, ohne dass Feuchtigkeit heran gelangen konnte, kurz vor dem Versuch ein Stückchen herausgeschnitten und nach einigem Stehen im Schwefelsäureexsiccator ohne Eimerchen gewogen. Die Dichtebestimmungen ergaben folgende Resultate.

Temperaturmessung.

Volumen ausgetreten aus dem Hauptapparat	Volumen ausgetreten aus dem Kompensator	Anfangs-temperatur	Druck	Ablese-temperatur
177·9	6·8	8·4	753	11·5

Das Volumen der Birne betrug 197·04 ccm; demnach berechnet sich die Temperatur auf **1636°**.

Dichtebestimmung des Thalliums bei dieser Temperatur.

Substanz	Volumen	Druck	Temperatur	Dichte
0·0974	4·85	753	11·7	16·115

Temperaturmessung.

Volumen ausgetreten aus dem Hauptapparat	dem Kompensator	Anfangs-temperatur	Druck	Ablese-temperatur
170·2	7·5	13·0	751	14·8

Das Volumen der Birne betrug 184·8 ccm; demnach berechnet sich die Temperatur auf **1728°**.

Dichtebestimmung des Thalliums bei dieser Temperatur.

Substanz	Volumen	Druck	Temperatur	Dichte
0·0587	3·45	751	14·3	14·248

Der erste Wert ist wahrscheinlich aus dem oben beim Wismut und Antimon erwähnten Grunde etwas zu hoch ausgefallen, wenigstens folgte auf das Ende der Verdampfung bald das Zurücksteigen der Sperrflüssigkeit. Der zweite Versuch dagegen ist vollkommen einwurfsfrei; obgleich bei ihm der Wert für das aus zwei Atomen bestehende Molekül ($Tl_2 =$ 14·167) erreicht ist, lässt sich die Frage nach der Grösse des Thalliummoleküls noch nicht endgültig entscheiden: entweder besteht es aus zwei oder aus einem Atom. In dieser Hinsicht befindet sich jetzt die Frage für Antimon, Arsen und Thallium im gleichen Stadium, doch ist die Lösung der Frage beim Arsen und Thallium am ehesten zu erwarten.

Teils zur Prüfung der Methode, teils auch zur Untersuchung der Konstanz der Dampfdichten wurden Dichtebestimmungen mit Quecksilber und Schwefel ausgeführt. Wie nicht anders zu erwarten war, ergaben sie die auf die Formeln Hg und S_2 stimmenden Werte.

Quecksilber.

Temperaturmessung.

Volumen ausgetreten aus dem Hauptapparat	dem Kompensator	Anfangs-temperatur	Druck	Ablese-temperatur
168·0	7·5	12·7	743	13·7

Das Volumen der Birne betrug 184·9 ccm; demnach berechnet sich die Temperatur auf **1731°**.

Dichtebestimmung des Quecksilbers bei dieser Temperatur.

Substanz	Volumen	Druck	Temperatur	Dichte
0·0947	11·4	743	13·5	7·006

Die der Molekulargrösse Hg_1 entsprechende Dichte ist 6·94.

Schwefel.

Temperaturmessung.

Volumen ausgetreten aus dem Hauptapparat	dem Kompensator	Anfangs-temperatur	Druck	Ablese-temperatur
178·2	7·2	11·2	747·5	11·6

Das Volumen der Birne betrug 197·8 ccm; demnach berechnet sich die Temperatur auf **1719°**.

Dichtebestimmung des Schwefels bei dieser Temperatur.

Substanz	Volumen	Druck	Temperatur	Dichte
0·0315	11·9	747·5	11·7	2·198

Die der Molekulargrösse S_2 entsprechende Dichte ist 2·215.

Kupferchlorür.

Aus der Stellung, die das Kupfer im System der Elemente einnimmt, hatte man mehrfach geschlossen, es müsse Kupferverbindungen geben, in denen das Kupfer einwertig sei. Das Kupferchlorür, an das man zuweilen dabei gedacht hat, kann z. Z. nicht zu solchen gerechnet werden, da die Untersuchungen von V. und C. Meyer[1]) und von V. Meyer und J. Mensching[2]) gezeigt haben, dass bis 1440° Werte für die Dampfdichte des Kupferchlorürs gefunden werden, die der Formel Cu_2Cl_2 entsprechen. Bei dem grossen Interesse, das die Frage erweckt, ob nicht bei einer noch höheren Temperatur eine Dissociation in Moleküle $CuCl$ eintritt, nahmen wir die Untersuchung wieder auf, indem wir bei 1700° die Dampfdichte des Kupferchlorürs bestimmten. Die Substanz wurde nach dem Wöhlerschen Verfahren am Abend vor dem Versuch hergestellt, geschmolzen

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1116 und 1282. 1879.
[2]) Dissertation v. J. Mensching, Göttingen 1887.

und in Stäbchenform gebracht; in dieser Gestalt wurde sie ohne Eimerchen abgewogen und zur Dichtebestimmung verwandt.

Temperaturmessung.

Volumen ausgetreten aus dem Hauptapparat	dem Kompensator	Anfangstemperatur	Druck	Ablesetemperatur
163·15	7·0	14·0	752·5	8·8

Das Volumen der Birne betrug 184·8 ccm; demnach berechnet sich die Temperatur auf **1691·5°**.

Dichtebestimmung des Kupferchlorürs bei dieser Temperatur.

Substanz	Volumen	Druck	Temperatur	Dichte
0·0574	7·15	752·5	10·5	6·6035

Eine zweite Dichtebestimmung wurde bei etwa derselben Temperatur ohne Temperaturmessung angestellt.

Dichtebestimmung des Kupferchlorürs bei etwa 1700°.

Substanz	Volumen	Druck	Temperatur	Dichte
0·0509	6·5	754·5	11·4	6·441

Der der Formel Cu_2Cl_2 entsprechende Wert ist 6·825. Wenngleich die von uns gefundenen Werte etwas geringer sind, so ist doch der Unterschied nicht bedeutend genug, um auf eine Dissociation zu Molekülen $CuCl$ sichere Schlüsse zu erlauben. Bis auf weiteres muss man also an der Formel Cu_2Cl_2 für das Kupferchlorür festhalten.

Chlorsilber.

Schon vor zwei Jahren hatten V. Meyer und J. Mensching den Versuch angestellt, Chlorsilber bei der höchsten Temperatur ihres Ofens behufs einer Dichtebestimmung zu verdampfen, doch erwies sich ihre Versuchstemperatur als zu niedrig, um Verdampfung hervorzurufen. Nicht lange darauf veröffentlichte Alex. Scott[1]) in einer grösseren pyrochemischen Arbeit einige Dichtebestimmungen dieser Substanz, aus denen er auf die Molekulargrösse $AgCl$ schloss. Diese Bestimmungen hatte er im

[1]) Proc. Roy. Soc. Edinburgh 1887, S. 410.

Kohlenofen ohne Gebläse, und bei einer Temperatur angestellt, die, nach dem Ergebnisse der ausserdem von ihm mitgeteilten Dichtebestimmung des Jods, jedenfalls erheblich unter 1400° lag, also bei einer Temperatur, bei der in Göttingen keine Verdampfung zu beobachten gewesen war. Bei seinen Versuchen wandte er eine Platinbirne als Verdampfungsgefäss an, die er durch einen Eisenmantel und zwei aufeinander gestellte Tiegel vor den Flammengasen zu schützen suchte. Wie unzureichend ein solcher Schutz ist, erhellt genügend aus den zahlreichen Diffusionsversuchen verschiedener Forscher, zumal denen von J. Mensching und V. Meyer. Aber abgesehen von all dem sind die Scottschen Versuche über das Silberchlorid schon deshalb völlig belanglos, weil diese Substanz durch Platin bei höherer Temperatur unter Bildung einer Platinsilberlegierung zersetzt wird. Dass Scott eine Volumenvermehrung beobachtete, erklärt sich eben aus dem Freiwerden des Chlors; dass er zu dem ziemlich genau stimmenden Dichtewert gekommen ist, beruht wohl auf Zufall. Auch die übrigen Einzelnheiten der Versuche, zumal das Arbeiten ohne Fallvorrichtung, zeugen von einem derartigen Mangel an Sachkenntnis, dass auch die Mehrzahl seiner übrigen Bestimmungen, namentlich diejenigen über die Alkalimetalle, keine Entscheidung gewährt.

Aus diesem Grunde versuchten wir in einwandfreier Weise die interessante Frage nach der Molekulargrösse des Silberchlorids zur Lösung zu bringen. In Ammoniak gelöstes und wieder ausgefälltes reines Silberchlorid wurde im Porzellantiegel mit kleiner Flamme eben zum Schmelzen erhitzt; der Kuchen wurde aus dem Tiegel entfernt und in Stücke zerschnitten. Diese wurden ohne Eimerchen zur Dichtebestimmung benutzt.

Temperaturmessung.

Volumen ausgetreten aus dem Hauptapparat	dem Kompensator	Anfangstemperatur	Druck	Ablesetemperatur
166·55	7·5	14·6	752·7	13·0

Das Volumen der Birne betrug 184·8 ccm; demnach berechnet sich die Temperatur auf **1735·5°**.

Dichtebestimmung des Silberchlorids bei dieser Temperatur.

Substanz	Volumen	Druck	Temperatur	Dichte
0·0589	8·6	752·7	13·4	5·698

Für $AgCl$ berechnet sich die Dichte zu 4·965. Trotzdem dieser Wert noch nicht erreicht ist, zeigt doch die Annäherung an ihn, dass $AgCl$ die Formel für das Molekül des Chlorsilbers ist.[2]) Ein zweiter Versuch, der ohne Temperaturmessung jedoch bei einer zweifellos niedrigeren Temperatur angestellt wurde, ergab den Wert 8·29, also ebenfalls einen Wert, der bedeutend unter dem für Ag_2Cl_2 erforderlichen liegt und daher ebenfalls zu der Formel $AgCl$ führt.

Hier mussten wir diese Arbeit abbrechen; noch manche andere interessante Frage wird bei unserer Versuchstemperatur zur Entscheidung oder der Entscheidung nahe gebracht werden können, zumal die Frage nach dem Verhalten des Chlors und Broms bei diesen Hitzegraden, ferner ob sich die Moleküle der arsenigen und antimonigen Säure spalten lassen, und andere mehr. Wir hoffen später die Arbeit in diesem Sinne fortsetzen zu können.

---

[1]) Durch ein Versehen des Setzers ist in unserer vorläufigen Publikation dieser Arbeit (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 727. 1889) der Sinn dieses Passus so entstellt worden, dass gerade das Gegenteil von unserer Meinung zu tage tritt. „Jedoch ist die Molekulargrösse $AgCl$ nicht bewiesen" heisst es dort, statt „sicher bewiesen".

Göttingen, Universitätslaboratorium.

Referate.

10. Die Dissociation der Sulfide von Cadmium und Zink mit Hilfe der Metalle von H. N. Morse und J. White (Amer. Chem. Journ. **11**, 348—351. 1889). Ähnlich den früher (**3**, 616) beschriebenen Versuchen mit Zink- oder Cadmiumoxyd und den Metallen wurden solche mit den Sulfiden ausgeführt. Auch hier fanden die Verf., dass die Sulfide für sich im Vakuum bei Rotglut nicht flüchtig sind, sich aber sofort sublimieren, sowie die Dämpfe ihrer Metalle über sie fortgeleitet werden. *W. O.*

---

11. Über die Natur und Struktur der Halogendoppelsalze von J. Remsen (Amer. Chem. Journ. **11**, 291—319. 1889). Der Verf. weist im Anschluss an frühere Autoren auf die Analogie zwischen den Halogendoppelsalzen und zwischen Verbindungen schwach und stark basischer Oxyde hin, wie z. B. K^2PbO^2 und K^4PbJ^4, $NaAlO^2$ und $NaAlCl^4$ u. s. w. Er weist darauf hin, dass in den Halogendoppelsalzen gewöhnlich Verbindungen der Haloide ein- oder zweiwertiger starkbasischer Metalle mit solchen mehrwertiger Elemente vorliegen und spricht den allgemeinen Satz aus, dass die Zahl der mit Alkalimetall verbundenen Halogenatome stets kleiner, oder höchstens gleich der Zahl der mit dem negativen Metall verbundenen Halogenatome sei[1]). Zur Erklärung dieser Verbindungen nimmt er an, dass die Halogene paarweise zu zweiwertigen Gruppen, z. B. $-Cl^2-$ zusammentreten können, welche ähnliche Funktionen haben, wie der Sauerstoff in den Sauerstoffsalzen und der Schwefel in den Sulfosalzen.

Es werden in der Folge die Einwände gegen diese Auffassungsweise, welche von Horstmann und L. Meyer erhoben worden sind, diskutiert und als nicht bindend befunden.

Der Verf. hat indessen nicht Rücksicht darauf genommen, dass einige der sogenannten Doppelsalze, z. B. K^2SiFl^6, Na^2PtCl^6 u. s. w. unzweifelhaft Salze komplexer Säuren sind, während andere, wie $2\,KCl\,.\,MgCl^2$ ebenso unzweifelhaft gewöhnliche Doppelsalze von der Art der Alaune sind, die nur in festem Zustande existieren. Es erscheint überflüssig, die Existenz von zusammenhängenden Molekeln der letzteren erklären zu wollen, da diese Existenz selbst noch in keiner Weise nachgewiesen ist. *W. O.*

---

12. Neue Methode zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit geschmolzener Salze von E. Bouty und L. Poincaré (Ann. chim. phys. (6) **17**, 1—10. 1889). Eine ausführliche und durch Zeichnungen erläuterte Beschreibung der früher (**2**, 767. 1888.) angegebenen Methode. *W. O.*

---

[1]) Hiervon würden Blutlaugensalz, $K^4Fe(CN)^6$, und die analogen Verbindungen eine Ausnahme machen. *W. O.*

13. Die Dielektrizitätskonstante des Wassers von E. Cohn (Sitzungsber. d. Berl. Ak. 1889, 405—413). Um eine Kontrolle für die auffällig grosse Dielektrizitätskonstante des Wassers, etwa 80, zu gewinnen, benutzt der Verf. eine neue Methode, die auf der Messung des Ladungsverlaufes eines Wasserkondensators und der „Relaxationszeit", der Zeit, innerhalb welcher momentan erzeugte Potentialdifferenzen im Inneren desselben auf $\frac{1}{e}$ ihres Wertes absinken, beruht. Die Messungen lassen sich wegen der Kürze dieser Zeit nicht genau ausführen, sprechen aber alle zu Gunsten des Wertes 80 für die Dielektrizitätskonstante.

W. O.

---

14. Über die Wärmeerscheinungen bei der Ausdehnung der Gase von L. Natanson (Wied. Ann. **37**, 341—352. 1889). Der Verf. giebt auf Grundlage der kinetischen Hypothese und unter besonderer Berücksichtigung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes die Theorie des Versuches von Joule, nach welchem beim Überströmen komprimierter Luft in einen leeren Behälter im ersteren eine Abkühlung entsteht. Am Übertritt beteiligen sich nämlich hauptsächlich die Molekeln mit grösserer Geschwindigkeit und somit grösserer Energie. Es wird der Vorgang als adiabatischer angesehen; setzt man voraus, dass der erste Behälter 1 l enthalte, und die Luft aus ihm durch eine Öffnung von 1 cm² in einen gleich grossen leeren Behälter ströme, so sind die mittleren Temperaturen in Zeiten, deren Einheit $\frac{1}{1000}$ Sek. ist, folgende:

	Temperatur	
Zeit	I	II
0	15·00	110·00
1	14·46	110·05
2	13·94	109·20
3	13·43	108·50
4	12·93	107·64
5	12·45	106·85
10	10·15	103·00
15	8·20	99·34
20	6·45	95·91
25	4·92	92·67
50	1·76	81·58
75	−2·59	68·73
100	−3·38	60·82
150	−2·84	49·74
200	−1·34	42·55
300	+1·80	33·95
1000	+9·93	20·67

Zum Schluss deutet der Verf. eine Berechnung der Grahamschen Effusionsversuche an.

W. O.

---

15. Zur Mechanik des Leuchtens von E. Wiedemann (Wied. Ann. **37**, 177—248. 1889). Die ausgedehnte Abhandlung, welche von wesentlich physika-

lischem Interesse ist, gestattet keinen kurzen Auszug. Es mag daher nur mitgeteilt werden, dass der Verf. durch seine Überlegungen und Versuche zu dem Schlusse geführt wird, dass die Träger des „Leuchtenergieinhaltes" die materiellen Molekeln und nicht deren sogenannte Ätherhüllen seien. *W. O.*

---

16. Über die Permeabilität der Protoplaste für Harnstoff von H. de Vries (Bot. Ztg. 1889, Nr. 19 u. 20). Der Verf. überzeugt sich nach verschiedenen Methoden, dass in das für die meisten Stoffe undurchdringliche Protoplasma lebender ausgewachsener Zellen Harnstoff in merklicher Menge eintreten kann, ähnlich, wie das von Klebs für Glycerin nachgewiesen worden ist. Indessen erfolgt das Eindringen beim Harnstoff etwa dreimal langsamer, als beim Glycerin.

Das Verhältnis der isotonischen Koeffizienten zwischen Harnstoff und Kalisalpeter wurde im Mittel zu 0·567 gefunden, der isotonische Koeffizient des ersteren somit zu 1·70. *W. O.*

---

17. Über Deformationsströme von L. Zehnder (Sitzungsber. d. Würzb. Phys.-med. Ges. 1889). Die von F. Braun (**2,** 978 und 979) beobachteten Deformationsströme führt der Verf. auf die Beziehung zwischen Torsion magnetisierter Nickeldrähte und elektrischen Strömen, welche von Knott (Proc. Roy. Soc. Edinb. 1882—1883) beobachtet wurde, zurück. Er fasst seine Beobachtungen wie folgt zusammen: „Erteilt man in irgend einer Weise einem gestreckten Nickeldrahte eine normale schwache oder permanente kräftige Magnetisierung, und tordiert den in der Ost-Westrichtung horizontal ausgespannten Draht, so dass die Parallelen der Drahtaxe in Rechtsschraubenlinien übergehen, so erhält man in dem Draht einen elektrischen Strom in der Richtung vom Südpol zum Nordpol, und umgekehrt bei Detorsion, resp. entgegengesetzter Torsion. *W. O.*

---

18. Über die Absorption von Gasen in Gemischen von Alkohol und Wasser von O. Lubarsch (Wied. Ann. **37,** 524—525. 1889). Im Anschluss an die Versuche von Müller (**3,** 494) teilt der Verfasser mit, dass er bei der Bestimmung der Absorptionskoeffizienten von Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd in Alkohol-Wassergemischen gleichfalls Minima derselben gefunden habe, welche annähernd an derselben Stelle, bei 28·6 Volumprozent liegen, wo Müller ein solches für Kohlensäure beobachtet hatte. *W. O.*

---

19. Beiträge zur Krystallstrukturtheorie von L. Wulff (Zeitschr. für Krystallogr. **15,** 366. 1889). In Ergänzung des früheren Referats (**3,** 491) soll hinzugefügt werden, dass der vom Verfasser gegen die Sohnckesche Theorie erhobene Einwand dieselbe nur in ihrer älteren Form trifft, nicht aber, worauf Herr Sohncke den Referenten aufmerksam zu machen die Güte hatte, in ihrer neueren, erweiterten Gestalt. *W. O.*

Beiträge zur Bestimmung von Affinitätskoeffizienten.

Von

W. Hecht, M. Conrad und C. Brückner.

Aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.

Über die Geschwindigkeit der Ätherbildung.

Zweite Abhandlung.

Zur Bestimmung der Beständigkeit chemischer Verbindungen resp. der Intensität chemischer Kräfte bedient man sich der statischen, dynamischen oder elektrischen Methode. Durch derartige Untersuchungen, die von Berthelot, Thomsen, Menschutkin, van't Hoff, Ostwald u. a. ausgeführt worden sind, haben wir eine ziffernmässig dargestellte vergleichende Übersicht über die Affinitätsgrössen der verschiedensten Säuren gewonnen. Dabei hat sich gezeigt, was allerdings von vornherein nicht zu bezweifeln war, dass die gefundenen Konstanten ebenso wie alle übrigen chemischen und physikalischen Eigenschaften in ganz bestimmter Richtung von der Qualität, der Anzahl und der Gruppierung der zu einem Moleküle vereinigten Atome abhängig sind, so dass man aus der bekannten Konstitution eines Körpers auf seine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und umgekehrt aus dieser wieder auf die Zusammensetzung, Isomerieverhältnisse u. s. w. schliessen darf. Während für die Säuren[1]) und teilweise auch für die Basen[2]) und Alkohole[3]) die Affinitätsgrössen auf verschiedene Weise bestimmt sind, fehlten bisher Versuche, die uns einen Massstab liefern zur Beurteilung der Beständigkeit der in der Wissenschaft und in der Technik in ausgiebigster Weise verwendeten Alkylhalogenverbindungen. Es existieren zwar einzelne gelegentliche Beobachtungen[4]); eine systematisch geregelte Durchführung von Untersuchungen nach dieser Richtung hin ist aber nirgends zu finden, und den angegebenen Zahlen kann absolut keine Bedeutung zuerkannt werden. Erst die interessanten Ergebnisse,

[1]) Ostwald: diese Zeitschr. **3**, 170, 241, 369. [2]) Ostwald: Journ. f. prakt. Chem. **33**, 232. Thomsen: Untersuchungen **1**, 132. [3]) Menschutkin: Diese Zeitschr. **1**, 611. Journ. f. prakt. Chem. **24**, 49. Lieb. Ann. **195**, 334 und **197**, 193. [4]) Niederist: Lieb. Ann. **186**, 388; **196**, 349.

die J. Wislicenus im Jahre 1882 in seiner Abhandlung[1]) „Über die Schätzung von Haftenergien der Halogene und des Natriums in organischen Resten" niederlegte, verschafften uns eine Einsicht in die Festigkeit der Alkylhaloide. Allerdings benutzte Wislicenus die Geschwindigkeit der Umsetzung der Alkylhaloide mit Natriumacetessigester und Natriummalonsäureester auch nicht zu einer wirklichen numerischen Festsetzung der Haftenergien der Halogene an dem mit ihnen verbundenen organischen Rest, doch konnte er gestützt auf seine Versuche folgende allgemeine Sätze aufstellen:

1. Gegenüber gleichen organischen Resten ist die Haftenergie des Chlors die grösste, die des Jods die geringste.

2. Unter den Verbindungen desselben Halogens mit isomeren Radikalen zeigen die primären die geringsten, die tertiären die grössten Haftenergien.

3. Die Haftenergie der Halogene an Alkoholradikalen von gleicher Kategorie (primär oder sekundär) nimmt bei steigendem Molekulargewicht, d. h. bei Vergrösserung um nCH_2 zu. Diese Zunahme ist aber der Grösse des Molekularzuwachses sicherlich nicht in steigender, sondern wohl eher in stark sinkender Progression proportional.

4. Die Haftenergie des Halogens vermindert sich beträchtlich, wenn der Rest ein primäres ungesättigtes Alkoholradikal, z. B. Allyl ist, wird dagegen ganz bedeutend gesteigert, wenn das Halogen nur an ein primäres aber ungesättigtes Kohlenstoffatom (wie im Vinyljodid) gebunden ist.

5. Vermindernd wirkt auch die direkte (Chloressigester) oder durch CH_2 vermittelte (β-Jodpropionsäureester) Bindung der mit dem Halogen vereinigten CH_2-Gruppe an Carbonyl.

Es erschien uns interessant, im Anschluss an die von Wislicenus gewonnenen Resultate die Beständigkeit der Alkylhalogenverbindungen genauer zu prüfen und die Affinitätseigenschaften der Alkyle ziffernmässig zu bestimmen. Ehe wir aber die Bildung der verschiedenen substituierten Keton- und Malonsäureester, bei denen schon kompliziertere Verhältnisse obwalten, genau verfolgten, wollten wir erst die Geschwindigkeit der Ätherbildung eingehender studieren. Diese durch Einwirkung von Alkylhalogenverbindungen auf Natriumalkylate sich vollziehende Reaktion ist ein verhältnismässig einfacher Vorgang und bietet wegen der Mannigfaltigkeit der anzuwendenden Stoffe Gelegenheit, nach verschiedenen Richtungen hin ausgedehnte vergleichende Versuche anzustellen.

Nachdem wir uns bei der Einwirkung von Methyljodid auf Natrium-

[1]) Lieb. Ann. **212**, 239.

äthylat überzeugt hatten, dass die Ätherbildung durch keinerlei Störungen und Nebenreaktionen beeinflusst wird, durften wir erwarten, nach dieser Methode eine genaue Bestimmung von Affinitätskonstanten der Alkylgruppen u. s. w. ausführen zu können.

Diese Arbeit war bereits abgeschlossen, als uns eine ungefähr dasselbe Ziel verfolgende Abhandlung von F. Lengfeld „Über die verhältnismässige Beständigkeit der Alkylbromide“ [1]) zukam. Da die dort beschriebenen Versuche mit $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen angestellt sind, werden wir erst später, wenn wir über den Einfluss der Konzentration auf die Geschwindigkeit der Ätherbildung berichten, darauf zurückkommen, und unsere Resultate mit denen Lengfelds vergleichen.

Die im folgenden beschriebene Ermittelung der Reaktionswerte der Alkylgruppen wurde genau in derselben Weise vorgenommen, wie wir dies ausführlich im ersten Teile unserer Abhandlung erörtert haben. Wir operierten mit gleichen Raumteilen einer normalen Natriumäthylatlösung und einer normalen Alkyljodidlösung. Um die bei niedrigen Temperaturen träge verlaufenden Reaktionen zu beschleunigen, machten wir die Alkyljodidlösung mehrfach normal, nachdem wir uns allerdings vorher des öfteren überzeugt hatten, dass der Affinitätskoeffizient unverändert bleibt, gleichviel, ob man einfach oder sechsfach normale Lösungen in Anwendung bringt.

Vor allem war zu konstatieren, ob die Verhältnisse der Affinitätskoeffizienten innerhalb gewisser Grenzen unabhängig sind von der Temperatur, oder mit anderen Worten, ob das für Methyljodid und Natriumäthylat zwischen 0° bis 30° gefundene Temperaturgesetz $\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(0)} 10^{at}$ unter Beibehaltung desselben Wertes von a auch für alle übrigen Alkyljodide seine Gültigkeit behält.[2]) — Weiterhin handelte es sich um die Frage,

[1]) Am. Chem. Journ. **11**, 40.

[2]) Bei der Existenz eines solchen Temperaturgesetzes lässt sich leicht erkennen, dass das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur unabhängig ist. Denn ist z. B. der Affininitätskoeffizient bei der Einwirkung von Methyl-, bezw. Äthyljodid auf Natriumäthylat für die Temperatur t resp. t' $\varkappa^{(t)}_{CH_3}$; $\varkappa^{(t)}_{C_2H_5}$ bezüglich $\varkappa^{(t')}_{CH_3}$; $\varkappa^{(t')}_{C_2H_5}$, so gilt die Beziehung:

$$\varkappa^{(t)}_{CH_3} = \varkappa^{(t')}_{CH_3} \cdot 10^{a(t-t')}$$
$$\varkappa^{(t)}_{C_2H_5} = \varkappa^{(t')}_{C_2H_5} \cdot 10^{a(t-t')}.$$

Die Division beider Gleichheiten zeigt sofort, dass:

$$\frac{\varkappa^{(t)}_{CH_3}}{\varkappa^{(t)}_{C_2H_5}} = \frac{\varkappa^{(t')}_{CH_3}}{\varkappa^{(t')}_{C_2H_5}} = \text{z. B.} \frac{\varkappa^{(12)}_{CH_3}}{\varkappa^{(12)}_{C_2H_5}}.$$

ob die Affinitätskoeffizienten der Alkylgruppen bei verschiedenen, jedoch analogen Reaktionen, gleiche Konzentrationsverhältnisse vorausgesetzt, stets in derselben Beziehung zu einander stehen. Zu diesem Zwecke liessen wir die Alkyljodide auch auf Natriumpropylat und Natriummethylat, sowie auf Kaliumalkylate wirken, ebenso nahmen wir anstatt der Jodide auch die entsprechenden Bromide und Chloride, wobei natürlich, wenn dieselben Verhältnisse zwischen den Alkylgruppen in allen diesen Fällen konstatiert werden könnten, sich die relativen Affinitätsgrössen von Kalium und Natrium, sowie von Chlor, Brom und Jod ohne weiteres ergeben würden.

In dieser Abhandlung finden sich folgende Untersuchungen:

I. Einwirkung von Natriumäthylat auf
1. Methyljodid,
2. Äthyljodid,
3. Propyl- und Isopropyljodid,
4. Heptyljodid,
5. Oktyljodid.

II. Einwirkung von Natriumpropylat auf
6. Methyljodid,
7. Äthyljodid,
8. Propyljodid,
9. Heptyljodid,

III. Einwirkung von Natriummethylat auf
10. Methyljodid,
11. Äthyljodid,
12. Propyljodid,
13. Heptyljodid.

I. Einwirkung von Alkyljodiden auf Natriumäthylat.

1. Einwirkung von Methyljodid auf Natriumäthylat.

Wir haben den Verlauf dieser Reaktion bei verschiedenen Temperaturen bereits beschrieben und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

1. Die Grösse $k = \frac{1}{(n-1)\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$ bezw. $k = \frac{1}{\vartheta'}\frac{A}{A'}\frac{x'}{A'-x'}$ ist abgesehen von den durch Versuchsfehler bedingten Schwankungen konstant, d. h. man kann einen beliebigen Moment nach der Mischung beider Ingredienzien als Ausgangspunkt zur Bestimmung von k wählen und die bei der Umsetzung entstehenden Produkte (Jodnatrium und Methyläthyl-

äther) sind innerhalb einer Versuchsreihe von keinem nachweisbaren Einflusse.

2. Eine innerhalb gewisser Grenzen gehaltene Änderung der aktiven Mengen des Methyljodids beeinflusst die Geschwindigkeit der Ätherbildung lediglich im Sinne des Guldberg-Waageschen Gesetzes.

3. Zwischen dem Affinitätskoeffizienten und der Temperatur, wenigstens innerhalb der Grenzen von 0° bis 30°, findet eine durch die Gleichung

$$\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(0)}\, 10^{0{,}05214\, t}$$

darstellbare Beziehung statt.

Die Geschwindigkeit der Umsetzung ermittelten wir früher dadurch, dass wir das noch vorhandene Natriumäthylat mit $\frac{n}{5}$-Salzsäure tietrierten. Im Verlaufe unserer Untersuchungen haben wir uns aber überzeugt, dass hierdurch zu wenig genaue Resultate erhalten werden, und dass es notwendig ist, mit $\frac{n}{10}$-Lösungen die Gehaltsbestimmungen auszuführen.[1]) Wir haben uns daher entschlossen, unsere Versuche zu wiederholen. Die neuen Beobachtungsresultate ändern die in der Gleichung:

$$\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(0)} . 10^{at}$$

vorkommenden Grössen a und $\varkappa^{(t)}$, wenn auch nur in geringem Masse. Der Einfachheit halber haben wir zur Berechnung von a den früher bezeichneten bequemen Weg eingeschlagen, indem wir aus je zwei bei verschiedener Temperatur erhaltenen Koeffizientenmitteln den Wert

$$\frac{log.\, k^{(t)} - log.\, k^{(t')}}{t - t'}$$

berechneten und von diesen sämtlichen Zahlen wieder das arithmetische Mittel suchten. Das auf solche Weise gefundene $a = 0{\cdot}0526$ wurde nun bei diesen, sowie bei allen ähnlichen hier publizierten Reaktionen zu Grunde gelegt, und für die Berechnung des Koeffizienten $\varkappa$ als Ausgleichungsprinzip die Bedingung gestellt, dass

$$\Sigma\left(\frac{k^{(t)} - \varkappa^{(0)}\, 10^{at}}{10^{at}}\right)^2$$

ein Minimum werde. Wie in der ersten Abhandlung dargethan, führt diese Forderung auf den Wert

$$\varkappa^{(t)} = \frac{\Sigma\,(k^{(t')}\, 10^{a(t-t')})}{n} \qquad t = 0;\ 6;\ 12 \ldots [2])$$

[1]) Bei unseren Berechnungen ist dagegen 1 ccm $\frac{n}{5}$-Salzsäure als Masseinheit beibehalten worden.

[2]) Vergleiche im übrigen sowie in Bezug auf eine andere Herleitung dieses Resultats diese Zeitschr. **3**, 472 und 473 sowie 474 Anmerkung.

Versuch 1.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / einfach normales Methyljodid.
Temperatur 0°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}\frac{1}{\vartheta'}\frac{x'}{A'-x'}$	X[1])
0	19·77	0·00	—	0·00
170	16·10	3·67	0·001696	22·38
270	14·47	5·30	0·001715	31·65
300	14·05	5·72	0·001716	33·98
350	13·34	6·43	0·001741	37·87
400	12·86	6·91	0·001699	40·46

Mittel: $k^{(0)} = 0{\cdot}001713$
$\vartheta^{(0)} = 583{\cdot}8$ Minuten.[2])

Versuch 2.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / zweifach normales Methyljodid.
Temperatur 6°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	19·52	44·52	—	0·00
30	16·25	41·25	0·003561	9·65
60	13·75	38·73	0·003542	17·53
90	11·70	36·70	0·003541	24·17

Mittel: $k^{(6)} = 0{\cdot}003548$
$\vartheta^{(6)} = 281{\cdot}8$ Minuten.

Versuch 3.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / einfach normales Methyljodid.
Temperatur 12°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}\cdot\frac{1}{\vartheta'}\cdot\frac{x'}{A'-x'}$	X
0	23·00	0·00	—	0·00
52	17·15	5·85	0·007415	27·05
92	14·25	8·75	0·007254	40·03
136	11·90	11·10	0·007454	50·33
166	10·90	12·10	0·007270	54·68

Mittel: $k^{(12)} = 0{\cdot}007348$
$\vartheta^{(12)} = 136{\cdot}1$ Minuten.

[1]) $X = 4x$. S. diese Zeitschr. **3**, 458.
[2]) $\vartheta(0)$ = Zeit der halben Zersetzung: s. diese Zeitschr. **3**, 459.

Versuch 4.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / einfach normales Methyljodid.

Temperatur 18°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}\cdot\frac{1}{\vartheta'}\cdot\frac{x'}{A'-x'}$	X
0	18·93	0·00	—	0·00
20	15·43	3·50	0·01510	23·20
40	12·93	6·00	0·01516	37·75
100	8·85	10·08	0·01504	60·08

Mittel: $k^{(18)} = 0{\cdot}01510$

$\vartheta^{(18)} = 66{\cdot}2$ Minuten.

Versuch 5.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / einfach normales Methyljodid.

Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}\cdot\frac{1}{\vartheta'}\cdot\frac{x'}{A'-x'}$	X
0	20·95	0·00	—	0·00
10	16·60	4·35	0·03127	23·81
20	13·72	7·23	0·03143	38·59
40	10·20	10·75	0·03144	55·71

Mittel: $k^{(24)} = 0{\cdot}03138$

$\vartheta^{(24)} = 31{\cdot}9$ Minuten.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

Temperaturgesetz: $\varkappa^{(t)} = 0{\cdot}001714 \,.\, 10^{0{\cdot}0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{k^{(t)}} \cdot 100$
0°	0·001713	0·001714	+ 0·06
6°	0·003548	0·003545	— 0·08
12°	0·007348	0·007332	— 0·22
18°	0·01510	0·01516	+ 0·40
24°	0·03138	0·03136	— 0·06
30°	—	0·06487[1])	—

[1]) Berechneter Koeffizient.

2. Einwirkung von Äthyljodid auf Natriumäthylat.

Äthyljodid, das wir aus 96prozentigem Weingeist in bekannter Weise darstellten, konnten wir, trotzdem es den richtigen Siedepunkt zeigte, für unsere Zwecke nicht verwenden. Ebensowenig war ein von der Fabrik von Kahlbaum bezogenes genau zwischen 72° bis 74° übergehendes Präparat hierfür geeignet. Die Affinitätskoeffizienten blieben im Verlauf eines Versuches nicht konstant, wurden vielmehr fortgesetzt kleiner. Erst als wir das Jodid aus 99½prozentigem Alkohol bereiteten, gelangten wir zu brauchbaren Resultaten. Offenbar war in den früher angewandten Präparaten eine kleine Menge eines Körpers vorhanden, der beschleunigend wirkte. Es dürfte dadurch der Beweis erbracht sein, dass die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit in manchen Fällen ein scharfes Kriterium für die Reinheit der Substanzen abgeben kann.

Aus den Versuchen 6 und 6a, sowie 10 und 10a ergiebt sich, dass der Affinitätskoeffizient unabhängig davon ist, ob man auf eine gegebene Menge Natriumäthylat die einfache, dreifache oder sechsfache Menge Äthyljodid einwirken lässt. Ferner ist aus der Zusammenstellung der Koeffizienten bei verschiedenen Temperaturen ersichtlich, dass zwischen den Affinitätskoeffizienten und der Temperatur innerhalb der Grenzen von 12° bis 30° dieselbe Beziehung existiert, die wir bei der Einwirkung von Methyljodid auf Natriumäthylat gefunden haben. Die bei 0° erhaltenen Resultate weichen dagegen bedeutend von der aufgestellten Temperaturfunktion ab und sind deshalb auch nicht mit in Rechnung gezogen worden.

Versuch 6.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / einfach normales Äthyljodid.

Temperatur 0°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}\frac{1}{\vartheta'}\frac{x'}{A'-x'}$	X
0	24·85	0·00	—	0·00
1000	22·33	2·52	0·0001135	10·19
2500	19·50	5·35	0·0001104	21·63
4000	17·31	7·54	0·0001095	30·46
7000	14·25	10·60	0·0001069	42·81

Mittel: $k_{(0°)} = 0{\cdot}0001101$

$\vartheta_{(0°)} = 9083$ Minuten.

Versuch 6a.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / sechsfach normales Äthyljodid.
Temperatur 0°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{5\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	23·45	148·45	—	0·00
263	19·65	144·65	0·0001143	2·92
811	14·20	139·20	0·0001078	8·04
1350	10·25	135·25	0·0001087	12·80

Mittel: $k^{(0)} = 0{\cdot}0001103$
$\vartheta^{(0)} = 9066$ Minuten.

Versuch 7.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / vierfach normales Äthyljodid.
Temperatur 12°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	23·40	98·40	—	0·00
50	20·85	95·85	0·0005940	2·89
100	18·75	93·75	0·0005772	5·46
150	16·80	91·80	0·0005818	8·03

Mittel: $k^{(12)} = 0{\cdot}0005843$
$\vartheta^{(12)} = 1712$ Minuten.

Versuch 8.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / vierfach normales Äthyljodid.
Temperatur 18°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	22·85	97·85	—	0·00
50	18·10	93·10	0·001222	5·76
91	15·25	90·25	0·001185	9·73
141	12·45	87·45	0·001170	14·16
191	10·20	85·20	0·001166	18·21

Mittel: $k^{(18)} = 0{\cdot}001186$
$\vartheta^{(18)} = 847{\cdot}4$ Minuten.

Versuch 9.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / vierfach normales Äthyljodid.
Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	19·98	94·98	—	0·00
20	16·50	91·50	0·002567	4·88
50	12·75	87·75	0·002468	7·26
80	10·10	85·10	0·002385	16·09

Mittel: $k^{(24)} = 0{\cdot}002473$
$\vartheta^{(24)} = 404{\cdot}4$ Minuten.

Versuch 10.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / einfach normales Äthyljodid.
Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{1}{\vartheta'}\frac{A}{A'}\frac{x'}{A'-x'}$	X
0	23·50	0·00	—	0·00
40	19·65	3·85	0·005210	17·25
80	16·88	6·62	0·005214	29·44
150	13·78	9·72	0·005002	42·87

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}005142$
$\vartheta^{(30)} = 194{\cdot}5$ Minuten.

Versuch 10a.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / dreifach normales Äthyljodid.
Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{2\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	22·30	72·30	—	0·00
15	17·95	67·95	0·005165	7·19
30	14·60	64·60	0·005180	13·45
50	11·45	61·45	0·005041	20·13

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}005129$
$\vartheta^{(30)} = 195$ Minuten.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.
Temperaturgesetz: $\varkappa^{(t)} = 0{\cdot}0001354 . 10^{0{\cdot}0526\,t}$.
$[t \lessgtr 12]$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
12°	0·0005843	0·0005791	−0·90
18°	0·001186	0·001198	+1·00
24°	0·002473	0·002477	+0·16
30°	0·005136	0·005124	−0·23

3. Einwirkung von Propyl- und Isopropyljodid auf Natriumäthylat.

Das Propyljodid liessen wir bei 0°, 24°, 30° und 36°, das Isopropyljodid bei 36° und 48° auf Natriumäthylat einwirken. Bei allen diesen Versuchen lässt sich eine annähernd genaue Übereinstimmung mit dem früher aufgestellten Temperaturgesetz konstatieren. Der Einfluss der Temperatur ist demnach innerhalb gewisser Grenzen von der Natur des Alkyls unabhängig. Die Gleichung

$$\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(0)}\, 10^{0{\cdot}0526\,t}$$

gilt selbst noch annähernd bei 36° und 48°, wo Methyl- und Äthyljodid bereits nicht unbedeutende Abweichungen zeigen. Nach unseren Erfahrungen ist dieselbe für um so höhere Temperaturen noch zutreffend, je langsamer die Ätherbildung vor sich geht.

Das Propyljodid setzt sich mit Natriumäthylat rascher um, als das Isopropyljodid.

Versuch 11.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / vierfach normales Propyljodid.
Temperatur 0°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$= \frac{1}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	24·40	99·40	—	0·00
302	23·05	98·05	0·00004779	1·42
1011	20·18	95·18	0·00004835	4·66
2407	16·00	91·00	0·00004621	10·01

Mittel: $k^{(0)} = 0.00004745$
$\vartheta^{(0)} = 21080$ Minuten.

Versuch 12.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / vierfach normales Propyljodid. Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$= \frac{1}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	22·90	97·90	—	0·00
40	19·99	94·99	0·0008807	3·40
80	17·55	92·55	0·0008740	6·53
100	16·60	91·60	0·0008504	7·84

Mittel: $k^{(24)} = 0{\cdot}0008684$

$\vartheta^{(24)} = 1152$ Minuten.

Versuch 13.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / zweifach normales Propyljodid. Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$= \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	24·52	49·52	—	0·00
50	20·60	45·60	0·001833	8·40
100	17·60	42·60	0·001810	15·33
200	13·20	38·20	0·001798	26·44
400	8·16	33·16	0·001747	41·13

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}001797$

$\vartheta^{(30)} = 556{\cdot}5$ Minuten.

Versuch 14.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / vierfach normales Propyljodid. Temperatur 36°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$= \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	23·35	48·35	—	0·00
35	18·40	43·40	0·003723	11·53
70	14·80	39·80	0·003733	20·72
120	11·25	36·25	0·003684	30·66
200	7·60	32·60	0·003642	42·15

Mittel: $k^{(36)} = 0{\cdot}003696$

$\vartheta^{(36)} = 270{\cdot}5$ Minuten.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.
Temperaturgesetz: $\varkappa^{(t)} = 0{\cdot}0000743 . 10^{0{\cdot}0526\, t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
0°	0·00004745	0·00004743	+ 0·04
24°	0·0008684	0·0008679	— 0·06
30°	0·001797	0·001795	— 0·11
36°	0·003696	0·003712	+ 0·43

Versuch 15.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / dreifach normales Isopropyljodid.
Temperatur 36°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$= \frac{1}{2\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	k X
0	21·57	71·57	—	0·00
20	19·16	69·16	0·002114	4·06
40	17·27	67·27	0·002005	7·43

Mittel: $k^{(36)} = 0{\cdot}002060$
$\vartheta^{(36)} = 485{\cdot}4$ Minuten.

Versuch 16.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / einfach normales Isopropyljodid.
Temperatur 48°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$= \frac{A}{A'}\frac{1}{\vartheta'}\frac{x'}{A'-x'}$	k X
0	22·38	0·00	—	0·00
20	19·48	2·90	0·008314	14·26
40	17·20	5·18	0·008408	25·17

Mittel: $k^{(48)} = 0{\cdot}008361$
$\vartheta^{(48)} = 119{\cdot}6$ Minuten.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.
Temperaturgesetz: $\varkappa^{(t)} = 0{\cdot}00002566 . 10^{0{\cdot}0526\, t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
36°	0·002060	0·002008	— 2·59
48°	0·008361	0·008589	+ 2·65

4. Einwirkung von Heptyljodid auf Natriumäthylat.

Das Heptyljodid wurde durch Einleiten von Jodwasserstoff in Normalheptylalkohol erhalten.[1]) Zur Gewinnung von gasförmigem Jodwasserstoff bedienten wir uns der von Loth. Meyer vorgeschlagenen Darstellungsmethode, die wegen ihrer Bequemlichkeit, sowie wegen der Ausbeute und Reinheit des Erzeugnisses allgemein empfehlenswert ist.[2])

Versuch 17.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / zweifach normales Heptyljodid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$\frac{k}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'}-l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	23·85	48·85	—	0·00
60	21·00	46·00	0·001120	6·30
120	18·68	43·68	0·001103	11·69
180	16·80	41·80	0·001081	16·29

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}001101$
$\vartheta^{(30)} = 908{\cdot}2$ Minuten.

Versuch 18.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / zweifach normales Heptyljodid.

Temperatur 36°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$\frac{k}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'}-l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	23·85	48·85	—	0·00
100	15·80	40·80	0·002316	18·82
200	11·35	36·35	0·002235	30·89

Mittel: $k^{(36)} = 0{\cdot}002276$
$\vartheta^{(36)} = 439{\cdot}3$ Minuten.

[1]) Jourdan, Lieb. Ann. **200**, 104.
[2]) Berl. Ber. **20**, 3381.

Versuch 19.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / einfach normales Heptyljodid.

Temperatur 48°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}\cdot\frac{1}{\vartheta'}\cdot\frac{x'}{A'-x'}$	X
0	23·10	0·00	—	0·00
20	19·50	3·60	0·009991	16·65
50	16·00	7·10	0·009605	32·45

Mittel: $k^{(48)} = 0{\cdot}009790$

$\vartheta^{(48)} = 102{\cdot}1$ Minuten.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.
Temperaturgesetz $x^{(t)} = 0{\cdot}00002910 \,.\, 10^{0.0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $x^{(t)}$	$\frac{x^{(t)} - k^{(t)}}{x^{(t)}} \cdot 100$
30°	0·001101	0·001103	+0·18
36°	0·002276	0·002281	+0·22
48°	0·009790	0·009758	−0·33

5. Einwirkung von Oktyljodid auf Natriumäthylat.

Das Oktyljodid stellten wir dar durch Einleiten von gasförmigem Jodwasserstoff in Normaloktylalkohol. Der Siedepunkt des erhaltenen Präparates lag zwischen 220° bis 222°.

Versuch 20.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / zweifach normales Oktyljodid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-B'$	x'	$k = \frac{A}{A'}\frac{1}{\vartheta'}\frac{x'}{A'-x'}$	X
0	24·46	49·46	—	0·00
60	21·62	46·62	0·001071	6·04
150	18·35	43·35	0·001038	13·47
300	14·30	39·30	0·001026	23·54

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}001045$

$\vartheta^{(30)} = 956{\cdot}9$ Minuten.

Versuch 21.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / zweifach normales Oktyljodid.

Temperatur 36°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	23·75	48·75	—	0·00
40	20·15	45·15	0·002193	8·07
80	17·30	42·30	0·002184	14·87
160	13·10	38·10	0·002177	17·88

Mittel: $k^{(36)} = 0{\cdot}002185$

$\vartheta^{(36)} = 457{\cdot}7$ Minuten.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.
Temperaturgesetz $x^{(t)} = 0{\cdot}00002761 \,.\, 10^{0.0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $x^{(t)}$	$\frac{x^{(t)} - k^{(t)}}{x^{(t)}} \cdot 100$
30°	0·001045	0·001051	+ 0·57
36°	0·002185	0·002174	— 0·51

Überblicken wir die Resultate der bisher angeführten Versuchsreihen, so zeigt sich, dass der Einfluss der Temperatur auf das Wachstum der Geschwindigkeit der Ätherbildung bei allen Äthyljodiden innerhalb gewisser Grenzen der nämliche ist. Während in den Fällen, wo der Affinitätskoeffizient verhältnismässig ziemlich gross ist, also bei Methyl- und Äthyljod die Grenze für die Gültigkeit der Temperaturfunktion schon bei 30° erreicht ist, geht sie bei langsam verlaufenden Reaktionen bis 48° und wohl auch noch darüber hinaus. Auffallenderweise stimmt die Umsetzung von Äthyljodid und Natriumäthylat bei 0° nicht zu der Gleichung, die wir für die Beziehung zwischen Affinitätskoeffizienten und der Temperatur aufgestellt haben.

In Hinsicht auf die Geschwindigkeit der Ätherbildung übertrifft das Methyljodid bei weitem alle übrigen Alkylhaloïde. Es ist insofern zu vergleichen mit dem Methylalkohol und der Ameisensäure. Ersterer nimmt nach Menschutkins Beobachtungen[1]) bei der Esterbildung unter allen

[1]) Journ. f. pr. Chem. (2) **24**, 49; **25**, 193. Diese Zeitschr. **1**, 622. Lieb. Ann. **195**, 334; **197**, 193.

Alkoholen einen besonderen Platz ein, da seine Geschwindigkeitskonstante die grösste ist. Der Wert der Konstante der Ameisensäure ist nach Ostwalds Messungen[1]) rund zwölfmal grösser, als der der Essigsäure, während der Koeffizient der Propionsäure von dem der Essigsäure nur wenig differiert und sich dazu verhält wie 134 zu 180.

Abgesehen von dem Äthyljodid weichen die übrigen Alkyljodide in ihrer Wirkungsweise nicht sehr weit voneinander ab. Wenn wir auch wegen Mangel an geeigneten Materialien unsere Versuche bereits mit dem Oktyljodid abschliessen mussten, so ergiebt sich doch aus den vorher mitgeteilten Zahlenwerten, dass die Zunahme des Molekulargewichtes einen merkbaren Einfluss auf die Abnahme der Geschwindigkeitskonstante ausübt. Diese Abnahme bei steigendem Molekulargewicht ist aber keineswegs proportional der Vergrösserung um nCH_2, sondern sie wird ebenso, wie es Menschutkin für die Esterbildung und Wislicenus für die Synthese alkylsubstituierter Acetessigester und Malonsäureester dargethan haben, mit wachsendem Molekulargewicht in verstärktem Masse kleiner und scheint sich schon bei Oktyljodid der Grenze Null zu nähern.

Zur Demonstration des Einflusses der Isomerie auf die Geschwindigkeit der Ätherbildung haben wir Versuche mit Propyl- und Isopropyljodid angestellt. Aus denselben geht deutlich hervor, dass unter den isomeren Alkylhalogenverbindungen den primären die grösste Geschwindigkeitskonstante zukommt.

Zur vergleichenden Übersicht über die Geschwindigkeit der Ätherbildung fügen wir noch nebenstehende Tabelle bei. Auf der linken Seite

Vergleichende Übersicht über die Einwirkung von Alkyljodiden auf Natriumäthylat.

Temperatur	Methyl	Äthyl	Propyl	Isopropyl	Heptyl	Oktyl	Methyl	Äthyl	Propyl	Isopropyl	Heptyl	Oktyl
12°	0·007332	0·000579	—	—	—	—	12·66	1	—	—	—	—
18°	0·01516	0·001198	0·0041962)	—	—	—	36·13	2·85	1	—	—	—
24°	0·03136	0·002477	0·0008679	0·0004694)	0·0005294)	—	59·24	4·68	1·64	0·89	1	—
30°	0·06487)	0·005124	0·001796	0·0009707)	0·001095	0·001051	61·72	4·87	1·71	0·92	1·04	1
36°	—	—	0·003712	0·002008	—	—	—	—	1·84	1	—	—

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 174.

[2]) berechnet, vgl. auch folgende Seite am Anfang.

derselben finden sich die beobachteten und dann mit Hilfe des Temperaturgesetzes ausgeglichenen oder berechneten Affinitätskoeffizienten, auf der rechten Seite sind die Verhältniszahlen angegeben, die entstehen, wenn man der Reihe nach Äthyl, Propyl u. s. w. gleich 1 setzt.

II. Einwirkung von Alkyljodiden auf Natriumpropylat.

Die Geschwindigkeit der Ätherbildung hängt einerseits ab von der Affinität des Alkyls in dem Halogen und der des Metalls zu der Oxyalkylgruppe, andererseits aber auch von der Anziehung des Metalls zu dem halogenen Elemente und der Anziehung der Alkylgruppe zur Oxyalkylgruppe. Es war nun auf experimentellem Wege zu entscheiden, ob die bei der Umsetzung von Natriumäthylat und Alkyljodiden konstatierten Relationen der Affinitätswerte der Alkylgruppen die nämlichen seien, wenn man statt des Natriumäthylates irgend ein anderes Metallalkylat anwendet, beziehungsweise ob die relative Beständigkeit der Alkylhaloïde unabhängig sei von der Natur des Metallalkylates. Ausserdem interessierte uns noch die Frage, ob die bisher bei 0° bis 36° erprobte Temperaturfunktion sich auch bei anderen analogen Vorgängen als gültig erweist. Aus diesen Gründen liessen wir die Alkylhaloïde unter ganz denselben Bedingungen wie auf Natriumäthylat, auf Natriumpropylat und Natriummethylat einwirken. Wir lösten also Natrium in Propyl- resp. Methylalkohol auf und verdünnten diese Lösungen mit weiteren Mengen der betreffenden Alkohole so, dass sie genau 2·3 g Natrium in 100 ccm enthielten. Ebenso stellten wir uns eine n-fach normale Alkyljodidlösung in Propyl- resp. Methylalkohol dar und verfuhren dann weiter in der früher eingehend beschriebenen Weise.

6. Einwirkung von Methyljodid auf Natriumpropylat.

Versuch 22.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumpropylat / zweifach normales Methyljodid.

Temperatur 0°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	20·70	45·70	—	0·00
60	17·40	42·40	0·001646	8·99
170	13·10	38·10	0·001621	21·60
270	10·50	35·50	0·001578	29·81
420	7·70	32·70	0·001558	39·55

Mittel: $k^{(0)} = 0{\cdot}001601$

$\vartheta^{(0)} = 625$ Minuten.

Versuch 23.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumpropylat / einfach normales Methyljodid.

Temperatur 18°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}\cdot\frac{1}{\vartheta'}\cdot\frac{x'}{A'-x'}$	X
0	20·62	0·00	—	0·00
15	17·58	3·04	0·01398	17·33
30	15·10	5·52	0·01477	30·70
50	12·95	7·07	0·01323	39·82
70	11·20	9·42	0·01457	50·49

Mittel: $k^{(18)} = 0{\cdot}01414$

$\vartheta^{(18)} = 70{\cdot}7$ Minuten.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

Temperaturgesetz $\varkappa(t) = 0{\cdot}001600 \,.\, 10^{0.0526\,t}$.

Temperatur t	Beobachteter Mittelwert $k(t)$	Berechneter Mittelwert $\varkappa(t)$	$\frac{\varkappa(t)-k(t)}{\varkappa(t)}\cdot 100$
0°	0·001601	0·001600	− 0·06
18°	0·01414	0·01415	+ 0·07

7. Einwirkungen von Äthyljodid auf Natriumpropylat.

Versuch 24.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumpropylat / vierfach normales Äthyljodid.

Temperatur 18°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	22·95	97·95	—	0·00
90	16·40	91·40	0·0009892	8·18
150	13·30	88·30	0·0009818	12·84
220	10·50	85·50	0·0009790	17·73

Mittel: $k^{(18)} = 0{\cdot}0009833$

$\vartheta^{(18)} = 1017$ Minuten.

Versuch 25.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumpropylat / dreifach normales Äthyljodid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$= \frac{1}{2\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right] = k$	X
0	22·45	72·45	—	0·00
20	17·60	67·60	0·004357	8·02
40	14·00	64·00	0·004354	14·84
80	9·50	59·50	0·004145	24·89
120	6·50	56·50	0·004130	33·14

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}004247$

$\vartheta^{(30)} = 235{\cdot}5$ Minuten.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

Temperaturgesetz $\varkappa^{(t)} = 0{\cdot}0001099 \,.\, 10^{0.0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \,.\, 100$
18°	0·0009833	0·0009881	+ 0·48
30°	0·004247	0·004227	— 0·48

8. Einwirkung von Propyljodid auf Natriumpropylat.

Versuch 26.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumpropylat / vierfach normales Propyljodid.

Temperatur 36°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$= \frac{1}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right] = k$	X
0	23·22	98·22	—	0·00
20	18·88	93·88	0·002697	5·08
38	15·85	90·85	0·002666	7·41
60	13·00	88·00	0·002613	13·55

Mittel: $k^{(36)} = 0{\cdot}002659$

$\vartheta^{(36)} = 376{\cdot}1$ Minuten.

Versuch 27.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumpropylat / einfach normales Propyljodid.

Temperatur 48°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}\cdot\frac{1}{\vartheta'}\cdot\frac{x'}{A'-x'}$	X
0	23·00	0·00	—	0·00
15	19·75	3·25	0·01192	19·08
30	17·50	5·50	0·01139	30·83
60	14·00	9·00	0·01164	47·36
90	11·90	11·10	0·01126	57·20

Mittel: $k^{(48)} = 0{\cdot}01155$

$\vartheta^{(48)} = 66$ Minuten.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

Temperaturgesetz $x^{(t)} = 0{\cdot}00003423 \,.\, 10^{0.0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $x^{(t)}$	$\frac{x^{(t)} - k^{(t)}}{x^{(t)}} \cdot 100$
36°	0·002659	0·002679	+ 0·75
48°	0·01155	0·01146	— 0·78

9. Einwirkung von Heptyljodid auf Natriumpropylat.

Versuch 28.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumpropylat / einfach normales Heptyljodid.

Temperatur 48°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}\cdot\frac{1}{\vartheta'}\cdot\frac{x'}{A'-x'}$	X
0	22·20	0·00	—	0·00
30	18·50	3·70	0·007506	18·38
120	12·30	9·90	0·007551	47·54

Mittel: $k^{(48)} = 0{\cdot}007529$

$\vartheta^{(48)} = 132{\cdot}8$ Minuten.

Vergleichende Übersicht über die Einwirkung von Alkyljodiden auf Natriumpropylat.

Temperatur	Methyl	Äthyl	Propyl	Heptyl	Methyl	Äthyl	Propyl	Heptyl
18°	0·01415	0·000988[1])	—	—	14·22	1	—	—
30°	0·06053[1])	0·004227	0·001295[1])	—	46·74	3·26	1	—
36°	0·1252[1])	0·008742[1])	0·002679	0·001760[1])	71·14	4·97	1·52	1

III. Einwirkung von Alkyljodiden auf Natriummethylat.

10. Einwirkung von Methyljodid auf Natriummethylat.

Versuch 29.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriummethylat / dreifach normales Methyljodid.

Temperatur 18°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{2\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	22·35	72·35	—	0·00
25	17·25	67·25	0·003720	8·51
50	13·40	63·40	0·003797	15·96
100	8·75	58·75	0·003649	26·74
150	5·80	55·80	0·003632	36·50

Mittel: $k^{(18)} = 0{\cdot}003700$

$\vartheta^{(18)} = 270{\cdot}3$ Minuten.

Versuch 30.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriummethylat / einfach normales Methyljodid.

Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}\cdot\frac{1}{\vartheta'}\cdot\frac{x'}{A'-x'}$	X
0	23·20	0·00	—	0·00
30	19·14	4·06	0·007619	18·60
60	16·40	6·80	0·007446	30·88
100	13·73	9·47	0·007432	42·63

Mittel: $k^{(24)} = 0{\cdot}007499$

$\vartheta^{(24)} = 133{\cdot}4$ Minuten.

[1]) Berechneter Koeffizient, vgl. auch Seite 290 am Anfang.

Versuch 31.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriummethylat / zweifach normales Methyljodid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$= \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	20·34	45·34	—	0·00
10	15·48	40·48	0·01596	13·76
25	10·84	35·84	0·01578	28·29
50	6·45	31·45	0·01565	43·90

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}01580$

$\vartheta^{(30)} = 63{\cdot}3$ Minuten.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

Temperaturgesetz: $x^{(t)} = 0{\cdot}0004152 \,.\, 10^{0{\cdot}0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $x^{(t)}$	$\frac{x^{(t)} - k^{(t)}}{x^{(t)}} \cdot 100$
18°	0·003700	0·003673	−0·73
24°	0·007499	0·007597	+1·29
30°	0·01580	0·01571	−0·57

11. Einwirkung von Äthyljodid auf Natriummethylat.

Versuch 32.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriummethylat / dreifach normales Äthyljodid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$= \frac{1}{2\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	23·75	73·75	—	0·00
20	20·55	70·55	0·002510	4·78
100	12·60	62·60	0·002350	19·03
150	9·15	59·15	0·002445	26·84

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}002435$

$\vartheta^{(30)} = 410{\cdot}7$ Minuten.

Versuch 33.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriummethylat / zweifach normales Äthyljodid.

Temperatur 36°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$= \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	22·00	47·00	—	0·00
20	18·40	43·40	0·004951	9·01
40	15·60	40·60	0·004979	16·60
60	13·40	38·40	0·004892	22·69
100	9·95	34·95	0·004974	33·22

Mittel: $k^{(36)} = 0{\cdot}004949$

$\vartheta^{(36)} = 202{\cdot}1$ Minuten.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur

Temperaturgesetz: $\varkappa^{(t)} = 0{\cdot}00006378 . 10^{0.0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
30°	0·002435	0·002414	−0·87
36°	0·004949	0·004993	+0·87

12. Einwirkung von Propyljodid auf Natriummethylat.

Versuch 34.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriummethylat / zweifach normales Propyljodid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$= \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	24·97	49·97	—	0·00
100	20·90	45·90	0·0009279	8·49
270	15·63	40·63	0·0009687	20·73
350	14·00	39·00	0·0009454	24·87
400	12·95	37·95	0·0009532	27·61

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}0009498$

$\vartheta^{(30)} = 1053$ Minuten.

Versuch 35.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriummethylat / dreifach normales Propyljodid.

Temperatur 36°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{2\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	23·94	73·94	—	0·00
60	16·95	66·95	0·002049	10·95
130	11·95	61·95	0·001991	20·56

Mittel: $k^{(36)} = 0{\cdot}002020$

$\vartheta^{(36)} = 495{\cdot}0$ Minuten.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

Temperaturgesetz: $\varkappa^{(t)} = 0{\cdot}00002545 . 10^{0{\cdot}0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
30°	0·0009498	0·0009632	+ 1·39
36°	0·002020	0·001992	— 1·39

13. Einwirkung von Heptyljodid auf Natriummethylat.

Versuch 36.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriummethylat / einfach normales Heptyljodid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}\cdot\frac{1}{\vartheta'}\cdot\frac{x'}{A'-x'}$	X
0	23·90	0·00	—	0·00
390	18·75	5·15	0·0007365	22·31
400	18·75	5·15	0·0007181	22·31
410	18·55	5·35	0·0007359	23·18

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}0007302$

$\vartheta^{(30)} = 1370$ Minuten.

Versuch 37.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriummethylat / einfach normales Heptyljodid.

Temperatur 36°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A'-x'}$	X
0	23·44	0·00	—	0·00
150	19·40	4·04	0·001480	18·17
340	15·85	7·59	0·001502	33·80
430	14·60	8·84	0·001501	39·23

Mittel: $k^{(36)} = 0{\cdot}001494$

$\vartheta^{(36)} = 669{\cdot}3$ Minuten.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

Temperaturgesetz: $\varkappa^{(t)} = 0{\cdot}00001919 \cdot 10^{0.0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
30°	0·0007302	0·0007263	−0·54
36°	0·001494	0·001502	+0·50

Vergleichende Übersicht über die Einwirkung von Alkyljodiden auf Natriummethylat.

Temperatur	Methyl	Äthyl	Propyl	Heptyl	Methyl	Äthyl	Propyl	Heptyl
24°	0·007597	0·001167[1])	—	—	6·51	1	—	—
30°	0·01571	0·002414	0·0009632	—	16·31	2·51	1	—
36°	0·03249[1])	0·004993	0·001992	0·001502	21·63	3·32	1·33	1

Aus vorstehendem Zahlenmaterial ergiebt sich, dass bei Einwirkung von Alkyljodiden auf eine Lösung von Natrium in Äthyl-, Propyl- oder Methylalkohol stets dieselben Gesetze gelten, die wir in unserer ersten Abhandlung für die Bildung von Methyläthyläther aus Natriumäthylat und Methyljodid aufgestellt haben, das heisst:

[1]) Berechneter Koeffizient, vgl. auch Seite 290 am Anfang.

1. Die Geschwindigkeit der Ätherbildung ist in jedem Moment proportional der Menge der wirksamen Stoffe und die hierbei auftretenden Umwandlungsprodukte sind von keinem merkbaren Einfluss auf den Verlauf der Reaktion. Die Grösse

$$k = \frac{1}{(n-1)\,\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right] \text{ bezw. } k = \frac{1}{\vartheta'}\,l\frac{A}{A'}\,\frac{x'}{A'-x'}$$

ist demnach innerhalb einer Versuchsreihe konstant.

2. Eine in gewissen Grenzen gehaltene Änderung der aktiven Massen der Alkyljodide beeinflusst die Geschwindigkeit der Umsetzung lediglich im Sinne des Guldberg-Waageschen Gesetzes.

3. Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionsverlauf ist gegeben durch die Beziehung $x^{(t)} = x^{(0)} \cdot 10^{at}$, wobei $a = 0{\cdot}0526$ zu setzen. Es ist zu erwarten, dass bei einer Reihe der verschiedenartigsten Synthesen mittelst Alkylhalogenverbindungen dieselbe Temperaturfunktion auftreten wird, wobei nur der Wert von a variiert. Nach den in dieser Arbeit gewonnenen Resultaten liegt überhaupt die Vermutung nahe, dass ganz allgemein bei verschiedenen, aber analogen chemischen Prozessen der Einfluss der Temperatur stets der gleiche ist und meist durch ein in eine einfache Form kleidbares Gesetz dargestellt werden kann.

4. Die Geschwindigkeit der Ätherbildung hängt nicht nur vom Alkyljodid, sondern auch von der Metallalkylatlösung ab; sie ist am grössten bei Natriumäthylat, kleiner bei Natriumpropylat, am kleinsten bei Natriummethylat. Beispielsweise berechnet sich die Zeit der halben Umsetzung $\vartheta(^{30})$ in folgender Weise:

	$NaOC_2H_5$	$NaOC_3H_7$	$NaOCH_3$	
CH_3J	16	17	65	Minuten
C_2H_5J	194	235	410	„
C_3H_7J	556	752	1053	„

5. Die Verhältnisse der Affinitätswerte der Alkyljodide werden ebenfalls beeinflusst von der Natur der Natriumalkylatlösung.

Setzen wir zur Bestimmung dieser Verhältnisse denjenigen des Heptyljodids = 1, so ergeben sich folgende Zahlen:

	$NaOC_2H_5$	$NaOC_3H_7$	$NaOCH_3$
$C_7H_{15}J$	1	1	1
C_3H_7J	1·63	1·52	1·33
C_2H_5J	4·65	4·97	3·32
CH_3J	58·80	71·14	21·63

Wir lassen es vorläufig unentschieden, ob die Veränderung der Geschwindigkeit der Ätherbildung und der relativen Grössen der Affinitäts-

werte durch das betreffende Natriumalkylat oder durch den gleichzeitig dabei als Lösungsmittel wirkenden Alkohol oder durch beide Faktoren herbeigeführt wird. Spätere Versuche sollen hierüber uns noch Aufklärung verschaffen.

Nach den bisherigen theoretischen Erörterungen können wir jetzt dazu übergehen, einige Methoden zur Bestimmung des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten anzuführen, die als eine Konsequenz unseres Temperaturgesetzes einer einfachen Anwendung fähig sind und auf die wir uns auch in einer späteren Publikation beziehen werden.

I. Methode zur Bestimmung des Verhältnisses zweier Geschwindigkeitskonstanten.

Die Form des Temperaturgesetzes $\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(0)} \cdot 10^{\alpha t}$ gestattet uns, zur Lösung der bezeichneten Aufgabe eine Methode anzuwenden, die in vielem bequemer ist, als die im vorausgehenden enthaltene.[1]) Wird nämlich je ein Alkylhaloid mit demselben Natriumalkylat im gleichen Moment zusammengebracht und dann jede der beiden Reaktionsflüssigkeiten stets derselben, wenn auch im übrigen beliebig veränderlichen Temperatur ausgesetzt, wird ferner bei beiden Gemischen in genau demselben Zeitpunkt die Zersetzung durch Ansäuren mit einem bestimmten Volumen $\frac{1}{5}$-n-Salzsäure unterbrochen, so findet sich in sehr einfacher Weise das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Umwandlungen. Bedeuten $A - x$ und $B - x$ in dem einen, $\alpha - \xi$ und $\beta - \xi$ in dem anderen Reaktionsgemisch die durch die Gehaltsbestimmung ermittelten aktiven Mengen, und ist $B = nA$, $\beta = r\alpha$, so lässt sich schreiben:

$$f = \frac{k_x^{(0)}}{k_\xi^{(0)}} = \frac{\alpha(r-1)}{A(n-1)} \cdot \frac{l\dfrac{B-x}{A-x} - ln}{l\dfrac{\beta-\xi}{\alpha-\xi} - lr}.$$ [2])

[1]) In der Abhandlung über die Inversion des Rohrzuckers durch Benzoësäure und Oxybenzoësäuren von M. Koral (Jahrb. f. prakt. Chem. **34**, 110) sowie in dem Referat über Lengfelds Arbeiten (diese Zeitschr. **3**, 231) finden sich bereits Andeutungen über die Bestimmung des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten bei wechselnder Temperatur.

[2]) Rechnet man dagegen von einem beliebigen Zeitpunkt der Zersetzung, so wird:

$$f = \frac{\alpha(r-1)}{A(n-1)} \cdot \frac{l\dfrac{B'-x'}{A'-x'} - l\dfrac{B'}{A'}}{l\dfrac{\beta'-\xi'}{\alpha'-\xi'} - l\dfrac{\beta'}{\alpha'}}$$

Diese Gleichung, die besonders bei Vorlesungsversuchen gebraucht werden kann, wo es sich um rasche Bestimmung des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten zweier Reaktionen handelt, wollen wir nun im folgenden mittelst unseres Temperaturgesetzes ableiten.

Ist der Geschwindigkeitskoeffizient der Zersetzung für Temperatur 0^0 $Ac_x^{(0)} = k_x^{(0)}$ bezw. $Ac_\xi^{(0)} = k_\xi^{(0)}$ [1]) und herrscht im gegenwärtigen Moment die Temperatur t, so ist die augenblickliche Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dx}{d\vartheta} &= c_x^{(0)} \cdot 10^{at}(A-x)(B-x) \\ \text{bezw.} \quad \frac{d\xi}{d\vartheta} &= c_\xi^{(0)} \cdot 10^{at}(\alpha-\xi)(\beta-\xi) \end{aligned}\right\} a = 0{\cdot}0526.$$

Vorstehende beide Differentialgleichungen ergeben durch Division:

$$\frac{dx}{d\xi} = \mathfrak{k}\frac{(A-x)(B-x)}{(\alpha-\xi)(\beta-\xi)},$$

d. h. das Verhältnis der in jedem Moment erhaltenen, unendlich kleinen Zersetzungen ist unabhängig von der Zeit und von der herrschenden Temperatur.[2]) Durch Trennung der Variablen kann die Differentialgleichung integrabel gemacht werden und da nach unserer Voraussetzung für $x = o$ auch $\xi = 0$ wird,[3]) so erhält man:

$$\int_0^x \frac{dx}{(A-x)(B-x)} = \mathfrak{k}\int_0^\xi \frac{d\xi}{(\alpha-\xi)(\beta-\xi)}.$$

Die Auswertung dieser Integrale und die Lösung der erhaltenen Gleichung nach $\mathfrak{k}$ liefert:

$$\mathfrak{k} = \frac{(\nu-1)\alpha}{(n-1)A}\,\frac{l\dfrac{B-x}{A-x} - ln}{l\dfrac{\beta-\xi}{\alpha-\xi} - l\nu}.$$

Zwei spezielle Fälle der allgemeinen Formeln wollen wir noch erwähnen, zumal für dieselben weiter unten Versuche folgen.

---

[1]) Vergl. diese Zeitschr. **3**, 457.

[2]) Es ist leicht zu ersehen, dass obiger Satz seine Gültigkeit auch behält, wenn das Temperaturgesetz die allgemeine Form $x^{(t)} = x^{(0)} f(t)$ besitzt, sobald nur $f(t)$ immer dieselbe Funktion vorstellt.

[3]) Könnte man die Annahme: $x = 0$, auch $\xi = 0$ nicht machen, indem die Mischungen nicht gleichzeitig hergestellt wurden, so hätte man in dem Moment, n welchem die Zersetzung des zweiten Reaktionsgemisches beginnt, eine Gehaltsbestimmung des ersteren vorzunehmen und das Resultat derselben als untere Grenze des einen Integrals zu setzen. Im Übrigen vergl. Anm. 2, S. 300.

Für

$$A=B;\ n=1 \qquad \mathfrak{f}=\frac{\alpha(\nu-1)}{A}\,\frac{\left|\frac{1}{n-1}\left(l\frac{nA-x}{A-x}-ln\right)\right|_{n=1}}{l\frac{\beta-\xi}{\alpha-\xi}-l\nu}$$

$$=\frac{\alpha(\nu-1)}{A}\,\frac{\frac{x}{A-x}}{l\frac{\beta-\xi}{\alpha-\xi}-l\nu}\ ^{1})$$

1) wird

oder

$$\alpha=\beta;\ \nu=1 \qquad \mathfrak{f}=\frac{\alpha}{A(n-1)}\,\frac{l\frac{B-x}{A-x}-ln}{\left|\frac{1}{\nu-1}\left(l\frac{\nu\alpha-\xi}{\alpha-\xi}-l\nu\right)\right|_{\nu=1}}$$

$$=\frac{\alpha}{A(n-1)}\cdot\frac{l\frac{B-x}{A-x}-ln}{\frac{\xi}{\alpha-\xi}}\ ^{1})$$

2) $A=B$ und $\alpha=\beta$, also $n=\nu=1$ wird:

$$\mathfrak{f}=\frac{\alpha}{A}\,\frac{\left|\frac{1}{n-1}\left(l\frac{nA-x}{A-x}-ln\right)\right|_{n=1}}{\left|\frac{1}{\nu-1}\left(l\frac{\nu\alpha-\xi}{\alpha-\xi}-l\nu\right)\right|_{\nu=1}}=\frac{\alpha}{A}\,\frac{\frac{x}{A-x}}{\frac{\xi}{\alpha-\xi}}\ ^{1})$$

Der Fall $A=B=\alpha=\beta$ erledigt sich nun sofort, indem die obige Gleichheit liefert:

$$\mathfrak{f}=\frac{\frac{x}{A-x}}{\frac{\xi}{A-\xi}}.$$

In der Folge wollen wir noch die Gleichung, die unserer Methode zur Bestimmung des Verhältnisses der Affinitätskoeffizienten zu Grunde

---

[1]) Bei den auftretenden Unbestimmtheiten ergiebt sich das Resultat nach der Regel für Bestimmung des Produktes $0\cdot\infty$, so ist z. B.

$$\left|\frac{1}{n-1}\left(l\frac{nA-x}{A-x}-ln\right)\right|_{n=1}=\left|\frac{A-x}{nA-x}\cdot\frac{A}{A-x}-\frac{1}{n}\right|_{n=1}=\frac{A}{A-x}-1=\frac{x}{A-x}.$$

Die direkten Herleitungen bei diesen speziellen Annahmen führen natürlich zu gleichem Resultat.

liegt, elementar aus dem Guldberg-Waageschen Gesetz ableiten. Da diese elementare Entwicklung ohne grossen Aufwand von Rechenarbeit durchgeführt, und andererseits auf diesem zweiten Wege die Richtigkeit der betreffenden Gleichung in mancher Beziehung vielleicht überzeugender dargethan werden kann, so dürfte eine solche Herleitung nicht ganz ohne Interesse sein.

1. Nichtreaktionsäquivalente Mischungen.

Die ganze Dauer der Zersetzung bis zur betreffenden Gehaltsbestimmung denken wir uns in einzelne, eventuell sehr kleine Zeitabschnitte zerlegt, derart, dass innerhalb derselben die Temperatur als konstant angenommen werden kann. Die Dauer der einzelnen Zeiträume sei resp. ϑ_1; ϑ_2; ϑ_3;..., die Temperatur während dieser Zeiten resp. t_1; t_2; t_3...; die Geschwindigkeitskonstante für die Temperatur 0° — wie früher — bei der einen Reaktion $Ac_x^{(0)} = k_x^{(0)}$, bei der anderen $Ac_\xi^{(0)} = k_\xi^{(0)}$. Bezeichnet man nun zur Abkürzung 10^{at_1}, 10^{at_2}, 10^{at_3}... mit λ_1; λ_2; λ_3..., so bestehen während des ersten Zeitintervalls die Beziehungen:

$$k_x^{(0)}\vartheta_1\lambda_1 = \frac{1}{n-1}\left[l\frac{B-x_1}{A-x_1} - ln\right], \quad B = nA$$

$$k_\xi^{(0)}\vartheta_1\lambda_1 = \frac{1}{\nu-1}\left[l\frac{\beta-\xi_1}{\alpha-\xi_1} - l\nu\right], \quad \beta = \nu\alpha.$$

Für alle folgenden Zeitabschnitte existieren ähnliche Gleichungen; wir fassen dieselben zusammen und setzen:

$$k_x^{(0)}\vartheta_i\lambda_i = \frac{1}{n-1}\left[l\frac{B-x_i}{A-x_i} - l\frac{B-x_{i-1}}{A-x_{i-1}}\right] \quad i = 2;\ 3\ldots$$

$$k_\xi^{(0)}\vartheta_i\lambda_i = \frac{1}{\nu-1}\left[l\frac{\beta-\xi_i}{\alpha-\xi_i} - l\frac{\beta-\xi_{i-1}}{\alpha-\xi_{i-1}}\right].$$

Bei der Fortsetzung der Entwicklung betrachten wir zunächst lediglich die eine, etwa die erste, der vorstehenden Gleichungen und denken uns den Wert $l\frac{B-x_1}{A-x_1}$, und dann, indem wir $i = 2;\ 3;\ldots$ annehmen, $l\frac{B-x_2}{A-x_2}$, $l\frac{B-x_3}{A-x_3}$.. $l\frac{B-x_{i-1}}{A-x_{i-1}}$ der Reihe nach berechnet.

Es findet sich:

$$l\frac{B-x_1}{A-x_1} = (n-1)k_x^{(0)}\vartheta_1\lambda_1 + ln,$$

und hierauf, durch Einsetzen dieses Wertes in:

$$k_x^{(0)}\vartheta_2\lambda_2 = \frac{1}{n-1}\left[l\frac{B-x_2}{A-x_2} - l\frac{B-x_1}{A-x_1}\right],$$

$$l\frac{B-x_2}{A-x_2} = (n-1)k_x^{(0)}(\vartheta_1\lambda_1 + \vartheta_2\lambda_2) + ln.$$

Durch fortgesetzte Wiederholung dieses Verfahrens wird erhalten:

$$l\frac{B-x_{i-1}}{A-x_{i-1}} = (n-1)k_x^{(0)}.(\vartheta_1\lambda_1 + \vartheta_2\lambda_2 + .. + \vartheta_{i-1}\lambda_{i-1}) + ln.$$
$$i = 3;\ 4 \ldots$$

Substituiert man den Wert für $l\frac{B-x_{i-1}}{A-x_{i-1}}$ in die Gleichung:

$$k_x^{(0)}\vartheta_i\lambda_i = \frac{1}{n-1}\left[l\frac{B-x_i}{A-x_i} - l\frac{B-x_{i-1}}{A-x_{i-1}}\right],$$

so wird nach einfacher Umformung:

$$k_x^{(0)}(\vartheta_1\lambda_1 + \vartheta_2\lambda_2 \ldots + \vartheta_i\lambda_i) = \frac{1}{n-1}\left[l\frac{B-x_i}{A-x_i} - ln\right]. \qquad \text{I}$$

In derselben Weise erhält man aus der zweiten der obigen Gleichungen, nachdem man noch mit $\frac{A}{a}$ beiderseits multipliziert:

$$k_\xi^{(0)}(\vartheta_1\lambda_1 + \vartheta_2\lambda_2 \ldots + \vartheta_i\lambda_i) = \frac{A}{a(\nu-1)}\left[l\frac{\beta-\xi_i}{a-\xi_i} - l\nu\right]. \qquad \text{II}$$

Die Division der Gleichungen I und II liefert schliesslich nach Weglassen der Indices i das frühere Resultat:

$$\mathfrak{k} = \frac{k_x^{(0)}}{k_\xi^{(0)}} = \frac{a(\nu-1)}{A(n-1)}\,\frac{l\frac{B-x}{A-x} - ln}{l\frac{\beta-\xi}{a-\xi} - l\nu}.$$

2. Reaktionsäquivalente Mischungen.

Nur kurze Zeit wollen wir noch bei der Betrachtung des besonders häufig vorkommenden und einfachen Falles verweilen, in welchem die Reaktionsgemische in Bezug auf beide Ingredienzien äquivalent und von gleichem Gehalt sind. Für die früher bezeichneten einzelnen Zeitabschnitte gelten die Beziehungen:

$$k_x^{(0)}\vartheta_1\lambda_1 = \frac{x_1}{A-x_1}, \qquad k_\xi^{(0)}\vartheta_1\lambda_1 = \frac{\xi_1}{A-\xi_1},$$

allgemein:

$$k_x^{(0)}\vartheta_i\lambda_i = \frac{(x_i - x_{i-1})A}{(A-x_i)(A-x_{i-1})}; \qquad k_\xi^{(0)}\vartheta_i\lambda_i = \frac{(\xi_i - \xi_{i-1})A}{(A-\xi_i)(A-\xi_{i-1})}$$
$$i = 2;\ 3 \ldots$$

Aus der Gleichung: $k_x^{(0)}\vartheta_1\lambda_1 = \frac{x_1}{A-x_1}$ und $k_\xi^{(0)}\vartheta_1\lambda_1 = \frac{\xi_1}{A-\xi_1}$ berechnet sich der Wert:

$$x_1 = \frac{\vartheta_1\lambda_1 k_x^{(0)}}{1+\lambda_1\vartheta_1 k_x^{(0)}}A, \quad \text{bezw.} \quad \xi_1 = \frac{\vartheta_1\lambda_1 k_\xi^{(0)}}{1+\vartheta_1\lambda_1 k_\xi^{(0)}}A.$$

Substituiert man diese Beträge in die Gleichungen:

$$k_{x_1}^{(0)}\vartheta_2\lambda_2 = \frac{A(x_2-x_1)}{(A-x_1)(A-x_2)}, \quad \text{resp.} \quad k_\xi^{(0)} = \frac{A(\xi_2-\xi_1)}{(A-\xi_1)(A-\xi_2)}$$

und löst dieselben nach x_2 bezüglich ξ_2 auf, setzt dann in gleicher Weise die jedesmal erhaltenen Werte in die folgenden Gleichungen ein und sucht wiederum die neu zersetzte Menge, so ergiebt sich in Anwendung der früheren Darstellungsweise:

$$\left.\begin{aligned} x_i &= \frac{(\vartheta_1\lambda_1+\vartheta_2\lambda_2+\ldots+\vartheta_i\lambda_i)k_x^{(0)}}{1+(\vartheta_1\lambda_1+\vartheta_2\lambda_2+\ldots+\vartheta_i\lambda_i)k_x^{(0)}}A \\ \xi_i &= \frac{(\vartheta_1\lambda_1+\vartheta_2\lambda_2+\ldots+\vartheta_i\lambda_i)k_\xi^{(0)}}{1+(\vartheta_1\lambda_1+\vartheta_2\lambda_2+\ldots+\vartheta_i\lambda_i)k_\xi^{(0)}}A. \end{aligned}\right\} \; i=2;\,3;\ldots$$

Ersetzt man der Kürze wegen den Ausdruck $(\lambda_1\vartheta_1+\ldots+\lambda_i\vartheta_i)k_x^{(0)}$ bezw. $(\lambda_1\vartheta_1+\ldots+\lambda_i\vartheta_i)k_\xi^{(0)}$ durch g resp. γ, so wird:

$$x_i = \frac{gA}{1+g}, \qquad \xi_i = \frac{\gamma A}{1+\gamma}$$

und daraus nach Unterdrücken der Indices:

$$g = \frac{x}{A-x}, \qquad \gamma = \frac{\xi}{A-\xi}$$

Die Bedeutung von g und γ zeigt, dass:

$$\frac{g}{\gamma} = \mathfrak{k} = \frac{k_x^{(0)}}{k_\xi^{(0)}} = \frac{\frac{x}{A-x}}{\frac{\xi}{A-\xi}}$$

ist.

Diese gesonderten Entwicklungen für nichtreaktionsäquivalente und reaktionsäquivalente Mischungen geben die Mittel an die Hand, für jeden einzelnen Fall die Gleichung zur Bestimmung des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten zweier Reaktionen zu bilden. Übrigens wollen wir noch auf die Zusammenstellung Seite 302 verweisen.

Die beiden nachfolgenden Versuche mögen obige Entwickelungen illustrieren.

Versuch 38.

I. Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / dreifach normales Propyljodid.

II. Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / einfach normales Äthyljodid.

Temperatur: Beliebig veränderlich.

Propyljodid		Äthyljodid		$t=\frac{(25-\xi)\left[t\frac{75-x}{25-x}-13\right]}{2\xi}$
$25-x$	$75-x$	$25-\xi$	ξ	
16·33	66·33	17·28	7·72	0·3392
12·30	62·30	14·22	10·78	0·3455

Mittel: $t=0{\cdot}3424$.

Versuch 39.

I. Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / einfach normales Propyljodid.

II. Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / einfach normales Äthyljodid.

Temperatur: Beliebig veränderlich.

Propyljodid		Äthyljodid		$t=\frac{x(25-\xi)}{\xi(25-x)}$
$25-x$	x	$25-\xi$	ξ	
23·90	1·10	22·03	2·97	0·3413
19·29	5·71	13·86	11·14	0·3683
19·23	5·77	13·75	11·25	0·3667

Mittel: $t=0{\cdot}3654$.

II. Methode zur Bestimmung des Verhältnisses zweier Geschwindigkeitskonstanten.

Wird ein Gemisch von zwei Alkylhalogenen mit einem Metallalkylat zusammengebracht[1]) und lassen sich die einzelnen Zersetzungsprodukte trennen, so kann ebenfalls ohne Beobachtung der Zeit und bei beliebig veränderlicher Temperatur das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten bestimmt werden.

Denn wirken im Beginn der Reaktion die aktiven Massen A und a der Alkylhaloide auf das Metallalkylat von der Masse B ein, und ist in

[1]) Obige spezielle Annahme kann durch die allgemeinere ersetzt werden: „Wird ein Gemenge von zwei hinsichtlich ihrer chemischen Wirkung auf einander indifferente Körper mit einem auf die beiden ersten reagierenden dritten zusammengebracht etc.“

einem gegebenen Moment ϑ die Zersetzungstemperatur t vorhanden, so lauten die Differentialgleichungen der Zersetzung:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = c_x^{(0)}\, 10^{at}(A-x)(B-x-\xi)$$

$$\frac{d\xi}{d\vartheta} = c_\xi^{(0)}\, 10^{at}(\alpha-x)(B-x-\xi),$$

wenn x und ξ die von A resp. α umgewandelte Menge vorstellt.

Die Division beider Gleichungen liefert:

$$\frac{dx}{d\xi} = \frac{c_x^{(0)}}{c_\xi^{(0)}}\frac{A-x}{\alpha-\xi} = \mathfrak{f}\frac{A-x}{\alpha-\xi}.$$

Nachdem auf diese Weise das Verhältnis der Affinitätskoeffizienten als Funktion von x und ξ und deren Differentiale dargestellt ist, können wir durch Integration der Differentialgleichung dieses Verhältnis als Funktion von x und ξ selbst finden. Da nach der eingangs gemachten Erklärung für $x=0$ auch $\xi=0$ ist, so hat man

$$\int_0^x \frac{dx}{A-x} = \mathfrak{f}\int_0^\xi \frac{d\xi}{\alpha-\xi}.$$

Wird die angedeutete Integration ausgeführt, dann der Faktor $l\,10$ auf beiden Seiten unterdrückt, und die entstandene Gleichung nach $\mathfrak{f}$ gelöst, so ergiebt sich das Verhältnis der Affinitätskoeffizienten, und zwar ist

$$\mathfrak{f} = \frac{log.\frac{A}{A-x}}{log.\frac{\alpha}{\alpha-\xi}}.$$

Sowie mit Hilfe der letzten Gleichung aus den bekannten Einzelzersetzungen auf das Verhältnis der Affinitätskoeffizienten geschlossen werden kann, so ermöglicht es diese Gleichung andererseits auch bei gegebenem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten und bei der durch die Beobachtung in der Regel bestimmbaren Summe der Zersetzungen die einzelnen Umwandlungsmengen selbst zu berechnen. Die Beziehung zwischen Zersetzung und Koeffizientenverhältnis nimmt, wenn $x+\xi=y$ gesetzt wird, die Gestalt an:

$$\mathfrak{f} = \frac{log.\frac{A}{A-x}}{log.\frac{A}{A-y+x}}, \quad \text{bezw.} \quad \mathfrak{f} = \frac{log.\frac{A}{A-y+\xi}}{log.\frac{A}{A-\xi}},$$

und kann zur Bestimmung der zersetzten Mengen x und ξ gebraucht werden. Bei Beendigung der Reaktion tritt an die Stelle von y die überhaupt zersetzbare Menge A.

Ist y gegen A nicht sehr gross — etwa $y \leqq \frac{2}{5} A$ — so findet sich ξ auch aus der später, Seite 313, entwickelten Gleichung:

$$\xi = \frac{1}{1+\mathfrak{k}} y - \frac{1}{2} \frac{\mathfrak{k}(1-\mathfrak{k})\, y^2}{(1+\mathfrak{k})^3\, A}.$$

Versuch: In dem angestellten Versuch habe ein molekulares Gemenge von Propyljodid und Äthyljodid auf die molekulare Menge Natriumäthylat bei beliebig veränderlicher Temperatur gewirkt. Die Titration habe erschliessen lassen, dass eine bestimmte Menge Äthylpropyl- und Diäthyläther — in Summe fünf Einheiten bei Anwendung des früher gebrauchten Masses — sich gebildet. Wir wollen untersuchen, in welchem Masse sich diese beiden Äther in die überhaupt entstandene Menge teilen, wenn das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei der Reaktion von Propyljodid auf Natriumäthylat und Äthyljodid auf Natriumäthylat zu $\mathfrak{k} = 0{\cdot}3537$[1]) angenommen wird.

Bedeutet, ebenfalls in früheren Masse gemessen, x die Menge des gebildeten Äthylpropyläthers, ξ die Menge des Diäthyläthers, und ist 25 die Menge der reagierenden Körper im Beginn der Zersetzung, so lautet für unsern speziellen Fall die Gleichung zur Berechnung von x und ξ:

$$0{\cdot}3537 = \frac{log.\dfrac{25}{25-x}}{log.\dfrac{25}{20+x}}; \qquad 0{\cdot}3537 = \frac{log.\dfrac{25}{20+\xi}}{log.\dfrac{25}{25-\xi}}.$$

Die auf dem Wege der Näherung durchgeführte Lösung dieser transcendenten Gleichung ergiebt, bis auf $\frac{1}{100}$ der gebrauchten Einheit genau, die Resultate:

$$x = 1{\cdot}36; \qquad \xi = 3{\cdot}64.$$

Denselben Wert ξ verschafft uns die Beziehung:

$$\xi = \frac{1}{1+k} y - \frac{1}{2} \frac{\mathfrak{k}(1-\mathfrak{k})\, y^2}{(1+\mathfrak{k})^3\, A},$$

wenn $\mathfrak{k} = 0{\cdot}3537$, $y = 5$ und $A = 25$ angenommen wird.

[1]) $\mathfrak{k}$ ist der Quotient des entsprechenden Affinitätskoeffizienten in Spalte 3 und 4 der Tabelle S. 289.

Bestimmung der Werte der Geschwindigkeitskonstanten aus ihrem Verhältnis.

Wie früher, Seite 305, angegeben, denken wir uns, zwei verschiedene, nicht aufeinander reagierende Ingredienzien (Propyl- und Äthyljodid) wirken auf ein drittes (Natriumäthylat), mit dem sie sich in derselben Lösung befinden. Ist, etwa nach der vorausgehenden Methode, das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei der Reaktion des ersten und des zweiten Körpers auf den dritten bestimmt, so stellen wir uns jetzt die Aufgabe, aus diesem Verhältnis die Werte der Geschwindigkeitskonstanten selbst in dem bisher benutzten Mass zu berechnen. Der Einfachheit wegen wollen wir jedoch die drei Körper in äquivalenter Menge, und die Temperatur während des ganzen Verlaufs der Umwandlung als konstant voraussetzen. Ist A die Menge der im Beginn der Zersetzung vorhandenen Körper, und x und ξ die bis zum gegenwärtigen Moment zersetzte Menge, so ist der Umwandlungsprozess gegeben durch die Differentialgleichungen:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = c_x (A - x)(A - x - \xi)$$

$$\frac{d\xi}{d\vartheta} = c_\xi (A - \xi)(A - x - \xi).$$

Um vorerst eine Beziehung zwischen x und ξ zu erhalten, dividieren wir diese Gleichungen und denken uns die resultirende Differentialgleichung integriert, indem wir festhalten, dass bei bei dem oben angedeuteten Verfahren für $x = 0$ auch $\xi = 0$ wird. Ist wieder $\frac{c_x}{c_\xi} = \frac{k_x}{k_\xi} = \mathfrak{f}$, so findet sich

$$\int_0^x \frac{dx}{A - x} = \mathfrak{f} \int_0^\xi \frac{d\xi}{A - \xi}.$$

Oder nach einigen Reduktionen:

$$1 - \frac{x}{A} = \left(1 - \frac{\xi}{A}\right)^{\mathfrak{f}}.$$

So lange nun $\frac{\xi}{A}$ nicht sehr gross, d. h. die Reaktion noch nicht sehr weit vorgeschritten ist, so darf, zumal $\mathfrak{f}$ stets kleiner als 1 angenommen werden kann, in einfacher Annäherung gesetzt werden:

$$1 - \frac{x}{A} = \left(1 - \frac{\xi}{A}\right)^{\mathfrak{f}} = 1 - \mathfrak{f}\frac{\xi}{A} \quad \text{oder:} \quad x = \mathfrak{f}\xi.$$

Da $x+\xi=y$ in der Regel durch Beobachtung bestimmt werden kann, so berechnet sich:

$$x=\frac{\mathfrak{f}}{1+\mathfrak{f}}y \qquad \xi=\frac{1}{1+\mathfrak{f}}y,$$

und

$$\frac{dx}{d\vartheta}=\frac{\mathfrak{f}}{1+\mathfrak{f}}\frac{dy}{d\vartheta} \qquad \frac{d\xi}{d\vartheta}=\frac{1}{1+\mathfrak{f}}\frac{dy}{d\vartheta}.$$

Die Gleichung $\frac{dx}{d\vartheta}=c_x(A-x)(A-x-\xi)$ sowohl, als auch die Gleichung $\frac{d\xi}{d\vartheta}=c_\xi(A-\xi)(A-x-\xi)$, sowie das Resultat der Addition dieser beiden Gleichungen, kann jetzt zur annäherungsweisen Berechnung von k_x oder $k_\xi=\frac{k_x}{\mathfrak{f}}$ benutzt werden.

Die erste Gleichung liefert unter Berücksichtigung der Werte für x und $\frac{dx}{d\vartheta}$ zunächst:

$$\frac{\mathfrak{f}}{1+\mathfrak{f}}\frac{dy}{d\vartheta}=c_x\left(A-\frac{\mathfrak{f}y}{1+\mathfrak{f}}\right)(A-y),$$

und dann nach Umformung die Differentialgleichung:

$$\frac{dy}{d\vartheta}=c_x\left(\frac{A}{\mathfrak{f}}+A-y\right)(A-y),$$

deren Integral in analoger Anwendung der früheren Bezeichnung sich schreiben lässt:

$$Ac_x=k_x=\frac{\mathfrak{f}}{\vartheta'}\left[l\frac{\frac{A}{\mathfrak{f}}+A'-y'}{A'-y'}-l\frac{\frac{A}{\mathfrak{f}}+A'}{A'}\right]$$

$$Ac_\xi=k_\xi=\frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{\frac{A}{\mathfrak{f}}+A'-y'}{A'-y'}-l\frac{\frac{A}{\mathfrak{f}}+A'}{A'}\right].$$

Aus diesen Gleichungen, insbesondere aus der vorletzten, lässt sich der Satz ablesen:

Man erhält die Geschwindigkeitskonstante bei Einwirkung des ersten auf den dritten Körper annäherungsweise, indem man die ganze Umwandlung als einfache nichtäquivalente auffasst, bei welcher der in Bezug auf den ersten Körper wirkungslose zweite als ein entsprechender Reaktionsüberschuss des ersten in Rechnung gesetzt wird.

Die Gleichung $\frac{d\xi}{d\vartheta} = c_\xi (A - \xi)(A - x - \xi)$ formt sich mit Rücksicht auf $\xi = \frac{1}{1+\mathfrak{f}} y$ und $\frac{d\xi}{d\vartheta} = \frac{1}{1+\mathfrak{f}} \frac{dy}{d\vartheta}$ und nach beiderseitiger Multiplikation mit $1+\mathfrak{f}$ um in die Differentialgleichung:

$$\frac{dy}{d\vartheta} = c_\xi (A\mathfrak{f} + A - y)(A - y);$$

dieselbe hat, ebenfalls in Anwendung früherer Bezeichnung, das Integral:

$$Ac_\xi = k_\xi = \frac{1}{\vartheta' \mathfrak{f}} \left[l \frac{A\mathfrak{f} + A - y'}{A' - y'} - l \frac{A\mathfrak{f} + A'}{A'} \right],$$

oder:

$$Ac_x = k_x = \frac{1}{\vartheta'} \left[l \frac{A\mathfrak{f} + A' - y'}{A' - y'} - l \frac{A\mathfrak{f} + A'}{A'} \right].$$

Die Übersetzung dieser Beziehungen, insbesondere der letzten, ergiebt sich aus obigem Satz, wenn der erste und zweite Körper ihre Rolle getauscht haben.

Schliesslich wollen wir auch noch die beiden Ausgangsgleichungen dieses Kapitels zur Bestimmung des Wertes der Affinitätskoeffizienten addieren, wodurch die Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{d\vartheta} + \frac{d\xi}{d\vartheta} = \frac{dy}{d\vartheta} = (A - y)\left[c_x \left(A - \frac{\mathfrak{f}}{1+\mathfrak{f}} y \right) + c_\xi \left(A - \frac{y}{1+\mathfrak{f}} \right) \right]$$

$$= \frac{1}{1+\mathfrak{f}} c_\xi (A - y)[A(1+\mathfrak{f})^2 - y(1+\mathfrak{f}^2)]$$

erhalten wird, deren Integral:

$$Ac_x = k_x = \frac{1+\mathfrak{f}}{2} \frac{1}{\vartheta'} \left[l \frac{\frac{2A\mathfrak{f}}{1+\mathfrak{f}^2} + A' - y'}{A' - y'} - l \frac{\frac{2A\mathfrak{f}}{1+\mathfrak{f}^2} + A'}{A'} \right]$$

oder:

$$Ac_\xi = k_\xi = \frac{1+\mathfrak{f}}{2\mathfrak{f}} \frac{1}{\vartheta'} \left[l \frac{\frac{2A\mathfrak{f}}{1+\mathfrak{f}^2} + A' - y'}{A' - y'} - l \frac{2A\mathfrak{f} + A'}{A'} \right]$$

gleichfalls zur annäherungsweisen Bestimmung der Affinitätskoeffizienten geeignet ist.

In dem folgenden Versuche haben wir ein Gemisch äquivalenter Mengen von Propyljodid und Äthyljodid mit der gleichfalls äquivalenten Menge von Natriumäthylat versetzt, und zwar in der Weise, dass die Reaktionsflüssigkeit in Bezug auf Natriumäthylat halbnormal wurde. Die Geschwin-

digkeitskonstanten bei der Einwirkung von Propyljodid auf Natriumäthylat und Äthyljodid auf Natriumäthylat sind hier nach obigen drei Methoden berechnet, unter der Annahme, dass das Verhältnis dieser Geschwindigkeitskonstanten $\mathfrak{k} = 0{\cdot}3537$ ist.

Versuch 40.

Reaktionsgemisch { zwei Volumina einfach normales Natriumäthylat; ein Volumen zweifach normales Äthyljodid; ein Volumen zweifach normales Propyljodid.

$\mathfrak{k} = 0{\cdot}3537$.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A' - y'$	$\frac{A}{\mathfrak{k}} + A' - y'$	$k_{\text{Propyl}} = k_x = \frac{\mathfrak{k}}{\vartheta'}\left[l\frac{\frac{A}{\mathfrak{k}} + A' - y'}{A' - y'} - l\frac{\frac{A}{\mathfrak{k}} + A'}{A'}\right]$	$k_{\text{Äthyl}} = k_\xi = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{\frac{A}{\mathfrak{k}} + A' - y'}{A' - y'} - l\frac{\frac{A}{\mathfrak{k}} + A'}{A'}\right]$
0	23·60	94·27	—	—
20	20·80	91·47	0·001699	0·004804
50	17·58	88·25	0·001616	0·004569
100	13·65	84·32	0·001542	0·004360
150	10·88	81·55	0·001484	0·004196

Mittel: $k^{(30)}_{\text{Propyl}} = 0{\cdot}001585$[1]). Mittel: $k^{(30)}_{\text{Äthyl}} = 0{\cdot}004482$[1]).

Versuch 40.

Reaktionsgemisch { zwei Volumina einfach normales Natriumäthylat; ein Volumen zweifach normales Äthyljodid; ein Volumen zweifach normales Propyljodid.

$\mathfrak{k} = 0{\cdot}3537$.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A' - y'$	$A\mathfrak{k} + A' - y'$	$k_{\text{Propyl}} = k_x = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{A\mathfrak{k} + A' - y'}{A' - y'} - l\frac{A\mathfrak{k} + A'}{A'}\right]$	$k_{\text{Äthyl}} = k_\xi = \frac{1}{\mathfrak{k}\vartheta'}\left[l\frac{A\mathfrak{k} + A' - y'}{A - y'} - l\frac{A\mathfrak{k} + A'}{A'}\right]$
0	23·60	32·44	—	—
20	20·80	29·64	0·001796	0·005077
50	17·58	26·42	0·001782	0·005037
100	13·65	22·49	0·001812	0·005123
150	10·88	19·72	0·001843	0·005211

Mittel: $k^{(30)}_{\text{Propyl}} = 0{\cdot}001808$[1]). Mittel: $k^{(30)}_{\text{Äthyl}} = 0{\cdot}005112$[1]).

[1]) Vergl. Versuch 13, sowie Versuch 10.

Versuch 40.

Reaktionsgemisch { zwei Volumina einfach normales Natriumäthylat
ein Volumen zweifach normales Propyljodid
ein Volumen zweifach normales Äthyljodid.

$\mathfrak{f} = 0{\cdot}3537$.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A' - y'$	$\frac{2A\mathfrak{f}}{1+\mathfrak{f}^2} + A' - y'$	$\xi = l\frac{\frac{2A\mathfrak{f}}{1+\mathfrak{f}^2} + A' - y'}{A' - y'} - l\frac{\frac{2A\mathfrak{f}}{1+\mathfrak{f}^2} + A'}{A'}$	
			$k_{\text{Propyl}} = \frac{1+\mathfrak{f}}{1}\frac{1}{\vartheta'}$	$k_{\text{Äthyl}} = \frac{1+\mathfrak{f}}{2\mathfrak{f}}\frac{1}{\vartheta'}$
0	23·60	39·32	—	—
20	20·80	36·52	0·001769	0·005002
50	17·58	33·30	0·001736	0·004909
100	13·65	29·37	0·001731	0·004896
150	10·88	26·60	0·001731	0·004896

Mittel: $k^{(30)}_{\text{Propyl}} = 0{\cdot}001742$.[1] Mittel: $k^{(30)}_{\text{Äthyl}} = 0{\cdot}004926$.[1]

Treten Störungen bei dieser Reaktion nicht auf, und ist $\mathfrak{f} = 0{\cdot}3537$ der richtige Wert für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei der Einwirkung von Propyljodid und Äthyljodid auf Natriumäthylat, so werden sich die Affinitätskoeffizienten $k^{(30)}_{\text{Propyl}}$ und $k^{(30)}_{\text{Äthyl}}$ noch genauer ergeben, sobald ξ aus der Funktion:

$$1 - \frac{x}{A} = 1 - \frac{y}{A} + \frac{\xi}{A} = \left(1 - \frac{\xi}{A}\right)^{\mathfrak{f}}$$

$\frac{\xi}{A}$ nach Potenzen von $\frac{y}{A}$ entwickelt wird und bei dieser Entwickelung (nach Lagrange) noch das Glied mit $\left(\frac{y}{A}\right)^2$ in Betracht gezogen wird.

Die zur „Umkehr der Funktion“ notwendige Rechnung gestaltet sich hier einfach. Durch Anwendung des binomischen Lehrsatzes kann $\frac{y}{A}$ als Funktion von $\frac{\xi}{A}$ dargestellt werden:

$$\frac{y}{A} = (\mathfrak{f}+1)\frac{\xi}{A} - \binom{\mathfrak{f}}{2}\left(\frac{\xi}{A}\right)^2 + \binom{\mathfrak{f}}{3}\left(\frac{\xi}{A}\right)^3 - \ldots = f\left(\frac{\xi}{A}\right).$$

---

[1]) Vergl. Versuch 13, sowie Versuch 10.

Es ist nun:

$$\frac{\xi}{A} = \frac{y}{A} \frac{\frac{\xi}{A}}{f\left(\frac{\xi}{A}\right)} = \frac{y}{A} F\left(\frac{\xi}{A}\right),$$

wenn:

$$F\left(\frac{\xi}{A}\right) = \frac{\frac{\xi}{A}}{f\left(\frac{\xi}{A}\right)} = \frac{1}{1 + 1 - \binom{1}{2}\frac{\xi}{A} + \binom{1}{3}\left(\frac{\xi}{A}\right)^2 - \ldots\ldots}$$

Differenziert man nun $F\left(\frac{\xi}{A}\right)$ nach $\frac{\xi}{A}$ und bezeichnet dann die Funktion, sowie die erhaltenen Differentialquotienten, nachdem in denselben $\frac{\xi}{A} = 0$ gesetzt wurde, mit $F_{(0)}$ bezw. $F'_{(0)}$, so lässt sich mit Hilfe des Maclaurinschen Satzes ableiten:

$$\frac{\xi}{A} = \frac{y}{A}\left[F_{(0)} + \frac{\xi}{A} F'_{(0)}\right].$$

Da der Klammerausdruck noch $\frac{\xi}{A}$ enthält, so denke man sich dafür abermals $\frac{y}{A} F\left(\frac{\xi}{A}\right)$ gesetzt und $F\left(\frac{\xi}{A}\right)$ wiederum nach dem Maclaurinschen Satz entwickelt. Es ergiebt sich alsdann bis zum Glied $\left(\frac{y}{A}\right)^2$ genau ohne Schwierigkeit:

$$\frac{\xi}{A} = \frac{y}{A} F_{(0)} + \left(\frac{y}{A}\right)^2 F_{(0)} \cdot F'_{(0)} = \left| \frac{y}{A} F\left(\frac{\xi}{A}\right) + \frac{1}{2!}\left(\frac{y}{A}\right)^2 \frac{\partial\left(F\left(\frac{\xi}{A}\right)\right)^2}{\partial\left(\frac{\xi}{A}\right)} \right|_{\frac{\xi}{A}=0}.$$

Die Fortsetzung dieser Reihe $-\frac{1}{3!}\left(\frac{y}{A}\right)^3 \frac{\partial^2\left(F\left(\frac{\xi}{A}\right)\right)^3}{\partial\left(\frac{\xi}{A}\right)^2}$ etc. etc. — dürfte aus dem bisherigen Resultat wohl leicht zu erkennen sein; in der Ableitung würden an Stelle der oben in eine Reihe entwickelten Funktion $F\left(\frac{\xi}{A}\right)$ Potenzen von $F\left(\frac{\xi}{A}\right)$ nach dem Maclaurinschen Satz darzustellen sein. Für unseren Zweck möge die Entwickelung bis zum Glied $\left(\frac{y}{A}\right)^2$ inklusiv genügen.

Zur Berechnung der Koeffizienten von $\frac{y}{A}$ und $\left(\frac{y}{A}\right)^2$ findet sich:

$$\left|F\left(\frac{\xi}{A}\right)\right|_{\frac{\xi}{A}=0} = \left|\frac{1}{\mathfrak{k}+1-\binom{\mathfrak{k}}{2}\frac{\xi}{A}+\binom{\mathfrak{k}}{3}\left(\frac{\xi}{A}\right)^2-\dots}\right|_{\frac{\xi}{A}=0} = \frac{1}{\mathfrak{k}+1}$$

$$\left|\frac{\partial\left(F\left(\frac{\xi}{A}\right)\right)^2}{\partial\left(\frac{\xi}{A}\right)}\right|_{\frac{\xi}{A}=0} = \left|\frac{2\cdot\binom{\mathfrak{k}}{2}}{\left(\mathfrak{k}+1-\binom{\mathfrak{k}}{2}\frac{\xi}{A}+\binom{\mathfrak{k}}{3}\left(\frac{\xi}{A}\right)^2-\dots\right)^3}\right|_{\frac{\xi}{A}=0} = \frac{\mathfrak{k}(\mathfrak{k}-1)}{(\mathfrak{k}+1)^3}.$$

Die Substitution dieser Koeffizienten ergiebt schliesslich:

$$\frac{\xi}{A} = \frac{1}{1+\mathfrak{k}}\cdot\frac{y}{A} - \frac{1}{2}\cdot\frac{\mathfrak{k}\cdot(1-\mathfrak{k})}{(1+\mathfrak{k})^3}\cdot\left(\frac{y}{A}\right)^2 \text{ [1]}$$

Durch Addition der Gleichungen:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = c_x(A-x)(A-x-\xi) \text{ und } \frac{d\xi}{d\vartheta} = c_\xi(A-\xi)(A-x-\xi)$$

wird erhalten:

$$\frac{dy}{d\vartheta} = (A-y)[Ac_x - Ac_\xi - xc_x - \xi c_\xi] = (A-y)c_\xi[A(\mathfrak{k}+1) - y\mathfrak{k} + \xi(\mathfrak{k}-1)]$$

und nach Substitution des Wertes von $\xi = \frac{1}{1+\mathfrak{k}}\cdot y - \frac{1}{2}\frac{\mathfrak{k}(1-\mathfrak{k})}{(1+\mathfrak{k})^3}\cdot\frac{y^2}{A}$ in diese Gleichung sowie nach einigen Umgestaltungen:

$$\frac{dy}{d\vartheta} = \frac{c_\xi\mathfrak{k}(1-\mathfrak{k})}{2(1+\mathfrak{k})^3 A}\cdot(A-y)\left(2A^2\cdot\frac{(1+\mathfrak{k})^4}{\mathfrak{k}(1-\mathfrak{k})^3} - 2A\cdot\frac{(1+\mathfrak{k}^2)(1+\mathfrak{k})^2}{\mathfrak{k}(1-\mathfrak{k})^2}y - y^2\right).$$

Bedeuten $\alpha - y$ und $\beta - y$ die linearen — wie wegen des Vorzeichens

---

[1]) Elementar ergiebt sich dies folgendermassen:

$$1-\frac{y}{A} = 1-(\mathfrak{k}+1)\frac{\xi}{A}+\frac{\mathfrak{k}(\mathfrak{k}-1)}{2}\left(\frac{\xi}{A}\right)^2 \quad \text{oder:}$$

$$\frac{\xi}{A} = \frac{-(1+\mathfrak{k})+\sqrt{(1+\mathfrak{k})^2+2\mathfrak{k}(1-\mathfrak{k})\frac{y}{A}}}{\mathfrak{k}(1-\mathfrak{k})} = \frac{1+\mathfrak{k}}{\mathfrak{k}(1-\mathfrak{k})}\left[-1+\sqrt{1+\frac{2\mathfrak{k}(1-\mathfrak{k})}{(1+\mathfrak{k})^2}\frac{y}{A}}\right]$$

$$= \frac{1+\mathfrak{k}}{\mathfrak{k}(1-\mathfrak{k})}\left[-1+1+\frac{1}{2}\cdot 2\frac{\mathfrak{k}(1-\mathfrak{k})}{(1+\mathfrak{k})^2}\frac{y}{A} - \frac{1}{8}4\mathfrak{k}^2\frac{(1-\mathfrak{k})^2}{(1+\mathfrak{k})^4}\left(\frac{y}{A}\right)^2\right] = \frac{1}{1+\mathfrak{k}}\frac{y}{A} - \frac{1}{2}\frac{\mathfrak{k}(1-\mathfrak{k})}{(1+\mathfrak{k})^3}\frac{y^2}{A}.$$

der Diskriminanten sogleich ersichtlich — reellen Faktoren des quadratischen Ausdrucks von y, so lässt sich die vorstehende Differentialgleichung schreiben:

$$\left[\frac{1}{(A-\alpha)(A-\beta)}\cdot\frac{1}{A-y}+\frac{1}{(\alpha-A)(\alpha-\beta)}\cdot\frac{1}{\alpha-y}+\frac{1}{(\beta-A)(\beta-\alpha)}\cdot\frac{1}{(\beta-y)}\right]dy=c_\xi\,\frac{(1-\mathfrak{t})^2\,\mathfrak{t}\,d\vartheta}{2A(1+\mathfrak{t})^3}$$

oder:

$$\left[\frac{1}{A-y}-\frac{A-\beta}{\alpha-\beta}\cdot\frac{1}{\alpha-y}+\frac{A-\alpha}{\alpha-\beta}\cdot\frac{1}{\beta-y}\right]dy=\frac{c_\xi(1-\mathfrak{t})^2.\mathfrak{t}}{2A(1+\mathfrak{t})^3}(A-\alpha)(A-\beta)\,d\vartheta.$$

Schliesslich nach weiterer Umänderung:

$$\left[\frac{1}{A-y}-\frac{1}{\alpha-y}+\frac{A-\alpha}{\alpha-\beta}\left(\frac{1}{\beta-y}-\frac{1}{\alpha-y}\right)\right]dy=c_\xi\,\frac{(1-\mathfrak{t})^2\mathfrak{t}}{2A(1+\mathfrak{t})^3}(A-\alpha)(A-\beta)\,d\vartheta.$$

Es ist aber:

$$(A-\alpha)(A-\beta)=\left|2A^2\,\frac{(1+\mathfrak{t})^4}{\mathfrak{t}(1-\mathfrak{t})^2}-\frac{2A.(1+\mathfrak{t})^2(1+\mathfrak{t})^2}{\mathfrak{t}(1-\mathfrak{t})^2}\,y+y^2\right|_{y=A}$$
$$=\frac{4(1+\mathfrak{t})^2+(1-\mathfrak{t})^2}{(1-\mathfrak{t})^2}A^2.$$

Setzt man dieses ein, so geht die letzte Differentialgleichung über in:

$$\left[\frac{1}{A-y}-\frac{1}{\alpha-y}+\frac{A-\alpha}{\alpha-\beta}\left(\frac{1}{\beta-y}-\frac{1}{\alpha-y}\right)\right]dy=$$
$$\frac{1}{2}k_\xi\left[4+\left(\frac{1-\mathfrak{t}}{1+\mathfrak{t}}\right)^2\right]\frac{\mathfrak{t}}{1+\mathfrak{t}}\,d\vartheta=\varrho k_\xi d\vartheta,$$
$$\text{wenn}\quad\varrho=\frac{\mathfrak{t}}{2(1+\mathfrak{t})}\left[4+\left(\frac{1-\mathfrak{t}}{1+\mathfrak{t}}\right)^2\right].$$

Als Integral der Gleichung wird erhalten:

$$\frac{1}{\varrho(\vartheta_2-\vartheta_1)}\left|l\frac{\alpha-y}{A-y}-\frac{\alpha-A}{\alpha-\beta}\,l\frac{\alpha-y}{\beta-y}\right|_{y_1}^{y_2}=k_\xi$$

oder:

$$k_\xi=\frac{1}{\varrho}\cdot\frac{1}{\vartheta_2-\vartheta_1}\left[l\frac{\alpha-y_2}{A-y_2}-l\frac{\alpha-y_1}{\alpha-y_1}-\frac{\alpha-A}{\alpha-\beta}\left(l\frac{\alpha-y_2}{\beta-y_2}-l\frac{\alpha-y_1}{\beta-y_1}\right)\right]$$
$$k_\xi=\frac{1}{\varrho}\frac{1}{\vartheta_2-\vartheta_1}\left[l\frac{\alpha-A+A-y_2}{A-y_2}-l\frac{\alpha-A+A-y_1}{A-y_1}\right.$$
$$\left.-\frac{\alpha-A}{\alpha-\beta}\left(l\frac{\alpha-A+A-y_2}{\beta-A+A-y_2}-l\frac{\alpha-A+A-y_1}{\beta-A+A-y_1}\right)\right].$$

Setzt man noch:

$$\begin{array}{ll} a - A = a' & A - y_1 = A' \\ \beta - A = \beta' & A - y_2 = A' - y' \end{array} \quad \vartheta_2 - \vartheta_1 = \vartheta',$$

so wird:

$$k_2 = \frac{1}{\varrho}\frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{a'+A'-y'}{A'-y'} - l\frac{a'+A'}{A'} - \frac{a'}{a'-\beta'}\left(l\frac{a'+A'-y'}{\beta'+A'-y'} - l\frac{a'+A'}{\beta'+A'}\right)\right]$$

$$\varrho = \frac{f}{2(1+f)}\left[4 + \left(\frac{1-f}{1+f}\right)^2\right]$$

$$a' = \left[\left(\frac{1+f}{1-f}\right)^2 \frac{1+f^2+\sqrt{(1+f^2)^2 - 2f(1-f)^2}}{f} - 1\right] A$$

$$\beta' = \left[\left(\frac{1+f}{1-f}\right)^2 \frac{1+f^2-\sqrt{(1+f^2)^2 - 2f(1-f)^2}}{f} - 1\right] A.$$

Es werde nun der nach den früheren drei Methoden berechnete Versuch auch noch als numerisches Beispiel zu der letzten Berechnungsart gewählt.

Versuch 40.

Reaktionsgemisch { zwei Volumina einfach normales Natriumäthylat; ein Volumen zweifach normales Propyljodid; ein Volumen zweifach normales Äthyljodid. Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A' - y'$	$a' + A' - y'$	$\beta' + A' - y'$	$\varrho = \frac{1}{\varrho}\frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{a'+A'-y'}{A'-y'} - l\frac{a'+A'}{A'} - \frac{a-A}{a-\beta}\left(l\frac{a'+A'-y'}{\beta'+A'-y'} - l\frac{a'+A'}{\beta'+A'}\right)\right]$	
				$k_{\text{Propyl}} = f\varrho$	$k_{\text{Äthyl}} = \varrho$
0	23·60	653·10	42·00	—	—
20	20·80	650·30	39·20	0·001774	0·005015
50	17·58	647·11	36·01	0·001723	0·004870
100	13·65	643·15	32·05	0·001727	0·004882
150	10·88	640·38	29·28	0·001722	0·004867

Mittel: $k^{(30)}_{\text{Propyl}} = 0{\cdot}001737$.[1]) Mittel: $k^{(30)}_{\text{Äthyl}} = 0{\cdot}004909$.[1])

Die hier als Werte der Affinitätskoeffizienten erhaltenen Zahlen stimmen zwar unter sich gut, jedoch zeigt sich eine weder durch die Methode der Berechnung, noch durch Versuchsfehler erklärbare Abweichung von den früher gefundenen bezüglichen Affinitätskonstanten. Da diese Differenz aber immerhin unbedeutend ist, so kann dieselbe wohl zum

[1]) Vergl. Versuch 13, sowie Versuch 10.

Teil durch Störungen bei der Reaktion, zum Teil durch die Unsicherheit in dem Betrag von $f = 0{\cdot}3537$ erklärt werden. Stimmt somit — wie wir gesehen — das Resultat der theoretischen Entwickelung mit den Beobachtungen im wesentlichen überein, so kann umgekehrt diese Übereinstimmung als ein Versuchsbeweis für die Richtigkeit der diesen Entwickelungen zu Grunde liegenden und zur Bestimmung des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten dienenden früheren Gleichung:

$$1 - \frac{x}{A} = \left(1 - \frac{\xi}{A}\right)^f \quad \text{oder:} \quad f = \frac{log \frac{A}{A - x}}{log \frac{A}{A - \xi}}$$

betrachtet werden.

Verzeichnis der Druckfehler in der I. Abhandlung.

Seite 455 Zeile 3 von oben statt Eingesetzen lies Einsetzen.
Seite 463 Zeile 3 von oben statt Natriumäthylat lies Methyljodid.
Seite 473 Zeile 6 von oben statt Differenzen lies Differenzieren.
Seite 474 Zeile 11 von unten statt Zersetzung lies Festsetzung.

Zur Affinitätsbestimmung organischer Basen.

Von

James Walker.

Einleitung.

Obgleich der Name Affinität seit der Zeit der griechischen Philosophen im Gebrauch gewesen ist, um die Ursache der chemischen Erscheinungen zu bezeichnen, so bleibt doch das Wesen der Sache ebenso unaufgeklärt wie früher. Die Alten sprachen von der „Liebe“ und dem „Hass“ der Atome; neuere Forscher sprechen von „chemischen Kräften“, indem sie der Meinung sind, die Affinität habe eine gewisse Ähnlichkeit mit der mechanischen Kraft. Darauf beruht die bekannte Theorie der chemischen Verwandtschaft von Guldberg und Waage (1867), welche die Kinetik und Statik der chemischen Vorgänge behandelten und denselben einen mathematischen Ausdruck gaben. Van't Hoff zeigte zehn Jahre später, dass man statt des unbestimmten Begriffs „Kraft“ die klar zu definierende Reaktionsgeschwindigkeit einführen könne, ohne dabei die mathematische Form oder Anwendbarkeit der erhaltenen Gleichungen zu beeinträchtigen. Thomsen und Ostwald nun bestimmten aus ihren kalorimetrischen und volumetrischen Versuchen unter Annahme der Guldberg-Waageschen Theorie viele Verhältnisse der Geschwindigkeiten entgegengesetzter Reaktionen, insbesondere derjenigen, bei welchen zwei Säuren in Wechselwirkung mit ihren Salzen treten. Von Ostwald wurden auch die Geschwindigkeiten vieler Reaktionen direkt gemessen.

Aus den auf diese Weise erhaltenen Resultaten ergab sich, dass jeder Säure und auch jeder Basis ein bestimmter Affinitätskoeffizient (spezifische Reaktionsgeschwindigkeit) zukommt, welcher als Mass der chemischen Wirksamkeit der Substanz dienen könne. Arrhenius,[1]) geleitet durch theoretische Betrachtungen, war der erste, der darauf aufmerksam machte, dass die elektrische Leitfähigkeit gleich konzentrierter Säuren mit den Affinitätskoeffizienten derselben einen merkwürdigen Parallelismus zeige. Ostwald[2]) bestätigte sofort aus seinem ausgedehnten Beob-

[1]) Bihang till k. Svensk. Ak. Hand. 8. 1884.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **30**, 93.

achtungsmaterial diesen Parallelismus an mehr als dreissig Säuren. Die Erklärung der beim ersten Anblick etwas sonderbar erscheinenden Analogie findet sich in der Arrheniusschen Theorie der Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe,[1]) welche eine Erweiterung der Clausiusschen Annahme ist, dass bei Elektrolyten einige Moleküle stets in ihre Jonen dissociiert werden, so dass der elektrische Strom keine Arbeit erst zu leisten braucht, um diese Spaltung hervorzubringen. Der grosse Schritt, den Arrhenius gemacht hat, besteht also darin, dass er annahm, die Leitfähigkeit eines Elektrolyts sei eine Funktion seines Dissociationsgrades.

Natürlich lag nun die Schlussfolgerung nahe, dass die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit einer Substanz auch von dem dissociierten Anteil ihrer Moleküle abhängig sei. Daher ist die Aufgabe der Affinitätsbestimmung die geworden, den Dissociationsgrad der bei einer Reaktion beteiligten Substanzen zu ermitteln, sowie welche Funktion desselben die chemische Aktivität der Substanzen unter den gegebenen Versuchsbedingungen ist.

Durch die Deutung eines thermodynamischen Ausdrucks im Lichte der neuen Theorie ist es Ostwald gelungen, aus der Leitfähigkeit saurer Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen eine Dissociationskonstante[2]) zu berechnen, welche unabhängig vom Verdünnungsgrad der Säure ist, und hat er diese Konstante für etwa zweihundertundvierzig organische Säuren bestimmt. Der Zahlenwert dieser Konstante ist sehr charakteristisch für jede Säure und hat schon Aufschluss über dunkle Konstitutionsfragen gegeben.

Während also vieles zur Bestimmung der Stärke der Säuren gethan worden ist, sind die Basen nach dieser Richtung nur wenig untersucht worden, und zwar aus dem Grunde, weil sie beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten darbieten. Die anorganischen Basen sind z. B., ausser den Alkalien und alkalischen Erden, nur spurweise in Wasser löslich, und daher entziehen sie sich den oben angedeuteten Versuchsmethoden, welche sämtlich in wässeriger Lösung vorgenommen werden müssen. Viele organischen Basen der Fettreihe lassen sich leicht auf ihre Affinitätsgrössen hin untersuchen, diejenigen aber der aromatischen Reihe sind entweder durch ihre geringe Löslichkeit oder durch ihre schwache Dissociation den bisher gebrauchten direkten Methoden ganz unzugänglich gewesen, obgleich sie durch ihre Isomerieverhältnisse einen sehr interessanten Gegen-

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 631.

[2]) Abhandl. d. kgl. sächs. Ges. der Wissensch. **15**, 95 und diese Zeitschr. **3**, 170, 241, 369.

stand solcher Forschungen bilden. Die bisherigen Untersuchungen erstrecken sich nur auf Basen, die stärker als Ammoniak sind, und die wesentlichsten davon sind folgende.

Berthelot[1]) und unabhängig von ihm Menschutkin[2]) fanden, dass, wenn ein festes Alkali mit Ammoniak um eine zur Befriedigung beider Basen nicht zureichende Menge Säure konkurrierte, letzteres fast vollständig aus seinen Salzen verdrängt wurde. Diesen Versuchen folgten einige Experimente von Warder[3]) nach, welche über die Reaktionsgeschwindigkeit von Natron auf Essigester angestellt waren und welche sich in Übereinstimmung mit den Guldberg-Waageschen Formeln zeigten. Diese Saponifikationsversuche wurden dann von Reicher[4]) auf die Alkalien und alkalischen Erden ausgedehnt. Später hat Ostwald[5]) dieselbe Reaktion bei Thalliumhydroxyd und Lithion, sowie bei einigen Aminbasen angewendet. Ausserdem bestimmte er die elektrische Leittähigkeit dieser Körper und noch einiger organischen Basen, und nochmals erschien derselbe Parallelismus zwischen Leitfähigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit wie bei den Säuren. Eine rein katalytische Methode zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der Basen ist in letzter Zeit von Will und Bredig[6]) vorgeschlagen worden. Sie beruht auf der isomerischen Umwandlung von Atropin in Hyoscyamin in alkalischer Lösung, welche im Saccharimeter verfolgt werden kann, da das Hyoscyamin ein starkes Rotationsvermögen besitzt, während Atropin optisch inaktiv ist. Jedoch ist auch diese Methode nicht anwendbar auf Basen, welche schwächer als Ammoniak sind. — Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist also folgender: eine Methode zu finden, die gestatten würde, wenn auch nicht genaue Dissociations- oder Geschwindigkeitskonstanten der schwächeren organischen Basen zu messen, so doch wenigstens die Reihenfolge derselben zu bestimmen.

I.

Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrochlorate.

Es ist schon längst bekannt, dass die Salze schwacher Basen vollständig oder teilweise in Base und Säure zersetzt werden, wenn sie in Wasser aufgelöst sind; z. B. wissen wir, dass die Diphenylaminsalze sämtliche Säure durch wiederholtes Waschen mit Wasser verlieren. Nun erschien es wahrscheinlich, dass man sich dieser Thatsache bedienen könnte,

[1]) Ann. chim. phys. **6**, 442. [2]) Comptes rendus **96**, 256, 348, 381. [3]) Amer. chem. Journ. **3**, 5. [4]) Ann. Chem. Pharm. **228**, 257. [5]) Journ. f. prakt. Chem. **33**, 352 und **35**, 112. [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2777.

um die relative Stärke der Verbindungen von verschiedenen Basen mit einer und derselben Säure zu bestimmen. Es wird also mehr oder weniger Salz zersetzt werden, je nachdem die Base schwächer oder stärker ist, vorausgesetzt, dass wir immer gleiche molekulare Mengen Salz mit derselben Quantität Wasser versetzen. Die praktische Frage, welche man bei diesem Verfahren zu beantworten hat, ist, wie die in der Lösung befindliche Menge Säure bestimmt werden kann.

Die gewöhnlichen Methoden der Acidimetrie lassen sich nicht verwenden, denn die an der Base noch gebundene Säure verhält sich gegen alle Indikatoren genau wie freie Säure. Es schien aber sehr wohl möglich, dass die freie Säure bei einem katalytischen Vorgang ganz verschieden wirkend von der gebundenen sich verhalten würde, und daher wurden zunächst Versuche mit Methylacetat angestellt.

Von Ostwald ist gezeigt worden, dass die langsame Zersetzung, welche dieser Ester unter dem Einfluss des Wassers in Methylalkohol und Essigsäure erleidet, durch Zusatz von starken Säuren bedeutend beschleunigt wird,[1]) jedoch geht sie noch langsam genug vor sich, um eine bequeme Messung der Reaktionsgeschwindigkeit zu gestatten. Diese Geschwindigkeit ist caeteris paribus sehr nahe proportional der zugegebenen Säuremenge pro Volumeinheit, so dass die Menge freier Säure daraus direkt abgeleitet werden kann. Die Versuche wurden so gemacht, dass je ein Zentigrammmolekül der betreffenden Base in einem gut verschliessbaren Fläschchen von ca. 15 ccm Inhalt abgewogen wurde. Diesem wurde eine äquivalente Menge Salzsäure, nämlich 10 ccm einer Normallösung, hinzugegeben. Dann wurde die Flasche gut verschlossen und in einem Thermostaten Ostwaldscher Konstruktion erwärmt. Die Temperatur während der Versuche war 25·0° bis 25·1°. Nachdem die Lösung die richtige Temperatur erhalten hatte, wurde sie mit 1 ccm Methylacetat versetzt, alles miteinander gut durchgeschüttelt und die Flasche nochmals in den Thermostaten gesetzt. In geeigneten Intervallen wurde 1 ccm der Lösung herauspipettiert und mit zehntel- bis zwanzigstel-normaler Barytlösung titriert, wobei vorzugsweise Phenolphtaleïn als Indikator verwendet wurde. Auf diesem Wege konnte man den Verlauf der Reaktion wahrnehmen und ihre Geschwindigkeit berechnen. Der erste Titre entspricht sehr nahe dem gesamten Chlorwasserstofftitre der Lösung; die nachfolgenden geben die bis zur Zeit der Titration gebildete Menge Essigsäure an, wenn man von ihnen den ursprünglichen Titre abzieht. Wenn der Titre aufhört zuzunehmen, so ist die Katalyse zu Ende, d. h. unter den gegebenen Um-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **28**, 449.

ständen wird kein Methylacetat mehr gespalten, da zwischen ihm, dem Wasser und der Säure ein Gleichgewichtszustand erreicht worden ist.

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante führt man folgendermassen aus. Sei x der für Essigsäure berechnete Titre, t Minuten nach dem Herausnehmen der ersten Probe und A der Titre, wenn keine Änderung mehr eintritt, dann ist

$$\frac{dx}{dt} = C(A - x),$$

wo C eine von der Natur und Menge der beschleunigenden Säure abhängige Konstante ist. Diese Gleichung durch Integration giebt

$$log.\ nat.\ \frac{A}{A-x} = Ct$$

oder

$$C = \frac{1}{t}\ log.\ nat.\ \frac{A}{A-x}.$$

Anstatt der natürlichen Logarithmen dürfen wir die Briggsschen gebrauchen, da der numerische Wert von C dadurch immer in demselben Verhältnis verändert wird. Ostwald hat gezeigt, dass diese Konstante ziemlich nahe proportional der Konzentration der Säure ist, da eine zehnfache Verdünnung nur eine Änderung des Verhältnisses um etwa sieben Prozent hervorbrachte. Aus dieser Konstante kann man nun die relativen Affinitätskoeffizienten der Basen nach der Guldberg-Waageschen Gleichgewichtsformel

$$k\,p\,q = k'\,p'\,q'$$

berechnen, wo p, q, p', q', die „aktiven Massen" der an der Reaktion beteiligten Körper, k und k' die Geschwindigkeitskonstanten der entgegengesetzten Reaktionen ausdrücken. Die „aktive Masse" von Guldberg und Waage ist einfach proportional der Substanzmenge in der Volumeinheit; diejenige von Arrhenius dagegen ist proportional der dissociierten Substanz in der Volumeinheit. Hier jedoch sind wegen der Beschaffenheit der in der Lösung sich findenden Körper die aktiven (dissociierten) Massen sehr angenähert proportional dem Konzentrationsgrad, und daher müsste die obige Gleichung richtig sein. Diese Körper sind: freie Base, freie Salzsäure, salzsaures Salz und Wasser; das Methylacetat lassen wir ausser Betracht, da es ganz inaktiv sein soll. Die freie Base strebt auf der einen Seite sich mit der freien Säure zu verbinden; das Wasser dagegen strebt das gebildete Salz in Säure und Base zu zersetzen. Folglich erhalten wir die Gleichung:

k(akt. M. Säure) $\times$ (akt. M. Base) $= k'$ (akt. M. Salz) $\times$ (akt. M. Wasser).

Nun aber, da die Wassermenge bei allen Versuchen dieselbe war, wird die Gleichung dahin verändert:

$$\frac{(\text{Salz})}{(\text{Säure}) \times (\text{Base})} = K, \text{ einer Konstante.}$$

Um die Gültigkeit dieser Relation zu prüfen, habe ich Versuche mit verschiedenen Mengen Base auf dieselbe Menge Salzsäure ausgeführt, und zwar zuerst mit Harnstoff.

Die Geschwindigkeitskonstante C wurde nicht direkt proportional der Konzentration der Salzsäure gesetzt, weil die Addition der Base eine Volumänderung (Zunahme) des Ganzen verursachte und daher eine Abnahme der Geschwindigkeit der Katalyse. Um diesen Fehler zu eliminieren, wurde die betreffende Geschwindigkeitskonstante mit einer Zahl multipliziert, welche gleich dem Verhältnis des ursprünglichen Titre der Lösung der Säure und des Methylacetats ohne Base zu dem ursprünglichen Titre der betreffenden Lösung war.

In folgenden Tabellen sind die t-Werte in Minuten gegeben und ist Gebrauch von den Briggsschen Logarithmen gemacht worden.

Salzsäure.

t	x	$log. \frac{A}{A-x}$	$\frac{1}{t} log. \frac{A}{A-x}$
15	0·84	0·0478	0·00318
35	1·80	0·1097	0·00314
60	2·82	0·1870	0·00312
90	3·84	0·2810	0·00312
130	4·96	0·4149	0·00318
180	6·00	0·5820	0·00316
∞	$8·06 = A$		Mittelwert 0·00315
15	0·83	0·0477	0·00318
37	1·85	0·1145	0·00310
59	2·78	0·1860	0·00315
90	3·83	0·2840	0·00315
130	4·88	0·4106	0·00315
180	5·93	0·5902	0·00317
∞	$7·98 = A$		Mittelwert 0·00315

1 Mol. Salzsäure auf $^1/_2$ Mol. Harnstoff.

34	2·57	0·0789	0·00232
72	4·78	0·1604	0·00223
120	7·23	0·2734	0·00228
174	9·28	0·3974	0·00228
∞	$15·48 = A$		Mittelwert 0·00228

t	x	$log.\frac{A}{A-x}$	$\frac{1}{t} log.\frac{A}{A-x}$
31	2·32	0·0702	0·00224
67	4·56	0·1510	0·00226
115	7·12	0·2665	0·00230
174	9·30	0·3970	0·00229
∞	$15·52 = A$		Mittelwert 0·00227

$$0·00228 \times 1·04 = 0·00237$$

$$k = \frac{315 - 237}{\left\{\frac{315}{2} - (315 - 237)\right\} 237} = 0·00416$$

1 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. Harnstoff.

58	1·59	0·0983	0·00169
133	3·18	0·2294	0·00173
276	5·21	0·4845	0·00175
344	5·85	0·6106	0·00177
∞	$7·75 = A$		Mittelwert 0·00174
58	1·64	0·1008	0·00174
100	2·61	0·1738	0·00174
205	4·40	0·3528	0·00172
300	5·56	0·5270	0·00175
390	6·26	0·6806	0·00174
∞	$7·91 = A$		Mittelwert 0·00174

$$0·00174 \times 1·06 = 0·00184$$

$$k = \frac{315 - 184}{184^2} = 0·00387$$

1. Mol. Salzsäure auf 2 Mol. Harnstoff.

78	2·36	0·0805	0·00103
158	4·31	0·1606	0·00102
310	7·25	0·3188	0·00103
529	10·01	0·5498	0·00104
1004	12·71	1·0543	0·00105
∞	$13·94 = A$		Mittelwert 0·00103
78	2·35	0·0801	0·00103
156	4·35	0·1622	0·00104
310	7·26	0·3188	0·00103
513	9·97	0·5439	0·00106
1056	12·60	1·0114	0·00108
∞	$13·96 = A$		Mittelwert 0·00105

$$0·00104 \times 1·10 = 0·00114$$

$$k = \frac{315 - 114}{\{2 \times 315 - (315 - 114)\} 114} = 0·00411$$

1 Mol. Salzsäure auf 3 Mol. Harnstoff.

t	x	$log.\frac{A}{A-x}$	$\frac{1}{t} log.\frac{A}{A-x}$
174	1·79	0·1225	0·000704
307	2·90	0·2206	0·000715
1316	6·48	0·9590	0·000728
1665	6·81	1·1900	0·000720
∞	$7·28 = A$		Mittelwert 0·000717
174	1·82	0·1253	0·000720
312	2·91	0·2224	0·000715
1388	6·56	1·0158	0·000732
1830	6·93	1·3424	0·000734
∞	$7·26 = A$		Mittelwert 0·000725

$$0·000721 \times 1·14 = 0·00082$$

$$k = \frac{315 - 82}{\{315 \times 3 - (315 - 82)\}\ 82} = 0·00399$$

1 Mol. Salzsäure auf 4 Mol. Harnstoff.

176	1·35	0·0901	0·000512
322	2·21	0·1602	0·000500
1318	5·57	0·6610	0·000504
3060	6·92	1·5503	0·000508
∞	$7·12 = A$		Mittelwert 0·000506
179	1·35	0·0913	0·000510
324	2·19	0·1597	0·000493
1312	5·53	0·6511	0·000494
3041	6·91	1·5303	0·000503
∞	$7·12 = A$		Mittelwert 0·000500

$$0·000503 \times 1·19 = 0·00060$$

$$k = \frac{315 - 60}{\{315 \times 4 - (315 - 60)\}\ 60} = 0·00423$$

Die Zahl k sollte für dieselbe Base immer konstant bleiben, gleichviel in welcher Menge diese vorhanden ist, da sie dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der entgegengesetzten Reaktionen gleich ist. Thatsächlich erhalten wir:

Äquiv. Harnstoff	Äquiv. Salzsäure	k
½	1	0·00416
1	1	0·00387
2	1	0·00411
3	1	0·00399
4	1	0·00423
		Mittelwert 0·00407

Obgleich hier die Maximalabweichung vom Mittelwert etwa 5 % beträgt, dürften die Resultate doch als befriedigend betrachtet werden, indem ein Fehler bei der Bestimmung der Menge freier Säure in der Konstante um das Zehnfache vergrössert werden kann.

Während also das einfache Gesetz der Massenwirkung für sehr schwache Basen, wie Harnstoff, gültig ist, finden wir bei stärkeren Basen, von der Ordnung des Anilins, dass die Verhältnisse ganz anders sind. Beispielsweise lieferte *p*-Toluidin folgende Zahlen:

1. Mol. Salzsäure auf $^1/_2$ Mol. *p*-Toluidin.

t	x	$log. \frac{A}{A-x}$	$\frac{1}{t} log. \frac{A}{A-x}$
69	3·05	0·0957	0·00139
166	6·26	0·2262	0·00137
303	9·57	0·4209	0·00139
516	12·37	0·7038	0·00138
∞	15·42 = A		Mittelwert 0·00138
69	3·00	0·0952	0·00138
164	6·16	0·2250	0·00137
305	9·36	0·4240	0·00139
506	12·10	0·6871	0·00136
∞	15·23 = A		Mittelwert 0·00137

0·00138 × 1·015 = 0·00140

1 Mol. Salzsäure auf $^3/_4$ Mol. *p*-Toluidin.

167	3·62	0·1191	0·000713
323	6·28	0·2335	0·000722
524	8·80	0·3797	0·000724
1446	13·70	1·0329	0·000714
∞	15·10 = A		Mittelwert 0·000718
164	3·64	0·1204	0·000728
324	6·31	0·2366	0·000730
528	8·86	0·3870	0·000733
1503	13·78	1·0832	0·000720
∞	15·02 = A		Mittelwert 0·000728

0·000723 × 1·03 = 0·000744

1 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. *p*-Toluidin.

1007	1·57	0·0979	0·000098
2436	3·50	0·2596	0·000107
3890	4·83	0·4312	0·000111
6785	6·39	0·7480	0·000110
9755	7·12	1·0715	0·000110
∞	7·78 = A		Mittelwert 0·000107

t	x	$\log. \frac{A}{A-x}$	$\frac{1}{t} \log. \frac{A}{A-x}$
1007	1·55	0·0982	0·000098
2435	3·51	0·2662	0·000109
3890	4·82	0·4309	0·000111
6784	6·32	0·7566	0·000111
9775	7·02	1·0780	0·000111
∞	$7·66 = A$		Mittelwert 0·000108

$$0·0001075 \times 1·05 = 0·00011$$

$$k = \frac{315 - 11}{11^2} = 2·51$$

Wenn wir den Wert der Konstante k für $^1/_2$ und $^3/_4$ Molekel p-Toluidin auf eine Molekel Salzsäure berechnen, so finden wir, dass er in beiden Fällen negativ ausfällt, nämlich — 0·071 resp. — 0·71. Freilich wird in einem solchen Falle, wie in diesem, wo das Salz sehr wenig gespalten ist, ein sehr geringer Fehler bei der Bestimmung der freien Menge Säure einen relativ grossen an der Konstante hervorbringen, jedoch erscheint der Unterschied noch zu gross, um ihn durch Versuchsfehler erklären zu können, zumal gefunden wurde, dass ein kleiner Überschuss der Base einen sehr stark verzögernden Einfluss ausübt. Denn die Zugabe von 0·05 Molekel Base zu dem normalen Salz verursachte die vollständige Einstellung der Katalyse; der Titre hatte sich jedenfalls im Verlauf eines Monats nicht merkbar geändert.

Andere stärkere Basen zeigten dieselbe Eigentümlichkeit, mithin kann man sehr wenig Vertrauen auf die Ergebnisse der mit ihnen angestellten Versuche setzen, besonders deshalb, weil hier die Reaktionsgeschwindigkeiten nicht viel voneinander differieren und ein sehr kleiner Fehler beim Abwägen oder Sättigen sehr viel das Endresultat beeinflussen kann.

Die folgenden Tabellen enthalten meine Messungen der schwächsten von mir untersuchten Basen, von denen immer eine Molekel Base auf eine Molekel Salzsäure genommen wurde.

Schwefelharnstoff.

t	x	$\log. \frac{A}{A-x}$	$\frac{1}{t} \log. \frac{A}{A-x}$
40	1·60	0·1091	0·00273
80	2·94	0·2279	0·00285
130	4·22	0·3831	0·00294
190	5·23	0·5628	0·00296
∞	$7·20 = A$		Mittelwert 0·00287

t	x	$log.\frac{A}{A-x}$	$\frac{1}{t} log.\frac{A}{A-x}$
40	1·61	0·1097	0·00274
80	2·95	0·2285	0·00286
130	4·22	0·3837	0·00294
190	5·24	0·5634	0·00296
∞	$7·21 = A$	Mittelwert	0·00287

$0·00287 \times 1·01 = 0·00290$

$$k = \frac{315 - 290}{290^2} = 0·000297$$

Propionitril.

20	0·85	0·0526	0·00263
64	2·44	0·1723	0·00268
205	5·42	0·5646	0·00275
276	6·11	0·6450	0·00270
∞	$7·45 = A$	Mittelwert	0·00269
20	0·84	0·0510	0·00255
65	2·45	0·1691	0·00261
205	5·46	0·5534	0·00272
271	6·14	0·6298	0·00269
∞	$7·58 = A$	Mittelwert	0·00264

$0·00266 \times 1·05 = 0·00279$

$$k = \frac{315 - 279}{279^2} = 0·000468$$

Acetamid.

20	0·83	0·0509	0·00254
50	1·86	0·1237	0·00247
90	3·01	0·2228	0·00246
227	5·46	0·5654	0·00249
339	6·48	0·8497	0·00251
∞	$7·50 = A$	Mittelwert	0·00249
30	1·19	0·0763	0·00254
60	2·12	0·1456	0·00243
90	3·01	0·2243	0·00246
227	5·42	0·5556	0·00245
339	6·43	0·8670	0·00255
∞	$7·49 = A$	Mittelwert	0·00249

$0·00249 \times 1·05 = 0·00261$

$$k = \frac{315 - 261}{261^2} = 0·000793$$

Acetoxim.

t	x	$log.\frac{A}{A-x}$	$\frac{1}{t} log.\frac{A}{A-x}$
239	3·14	0·0964	0·000403
1350	11·24	0·5410	0·000401
1785	12·66	0·7039	0·000394
2674	14·34	1·0397	0·000389
∞	15·78 = A		Mittelwert 0·000397
231	3·04	0·0929	0·000402
409	5·02	0·1663	0·000406
1350	11·19	0·5363	0·000399
1785	12·66	0·7039	0·000394
2674	14·34	1·0397	0·000389
∞	15·78 = A		Mittelwert 0·000398

$0{\cdot}000397 \times 1{\cdot}04 = 0{\cdot}000413$

$$k = \frac{315 - 41{\cdot}3}{(41{\cdot}3)^2} = 0{\cdot}161$$

Thiohydantoïn.

38	0·42	0·0120	0·000316
160	1·74	0·0518	0·000324
324	3·32	0·1049	0·000326
1337	9·80	0·4359	0·000326
∞	15·47 = A		Mittelwert 0·000323
38	0·43	0·0123	0·000324
160	1·73	0·0515	0·000322
325	3·30	0·1042	0·000325
1337	9·81	0·4362	0·000326
∞	15·48 = A		Mittelwert 0·000325

$0{\cdot}000324 \times 1{\cdot}04 = 0{\cdot}000337$

$$k = \frac{315 - 33{\cdot}7}{(33{\cdot}7)^2} = 0{\cdot}248$$

Asparaginsäure.

155	0·85	0·0545	0·00035
403	2·00	0·1413	0·00035
605	2·60	0·1945	0·00032
1384	5·06	0·5269	0·00038
∞	7·20 = A		Mittelwert 0·00035
168	0·90	0·0571	0·00034
358	1·65	0·1113	0·00031

t	x	$log.\frac{A}{A-x}$	$\frac{1}{t} log.\frac{A}{A-x}$
615	2·53	0·1848	0·00030
1718	5·60	0·6329	0·00035
∞	$7·30 = A$		Mittelwert 0·000325

$0·000337 \times 1·04 = 0·00035$

$$k = \frac{315 - 35}{35^2} = 0·23$$

Asparagin.

230	1·05	0·0677	0·00029
1280	3·79	0·3199	0·00025
1783	4·87	0·4813	0·00027
3372	6·27	0·8615	0·00025
∞	$7·27 = A$		Mittelwert 0·000265
230	0·94	0·0602	0·00027
1280	3·79	0·3206	0·00025
1783	4·82	0·4735	0·00026
3373	6·29	0·8741	0·00026
∞	$7·26 = A$		Mittelwert 0·00026

$0·000262 \times 1·04 = 0·00027$

$$k = \frac{315 - 27}{27^2} = 0·40$$

Glycocoll.

276	0·85	0·0528	0·00019
1542	3·60	0·2883	0·00019
3360	5·85	0·6745	0·00020
6943	7·07	1·3263	0·00019
∞	$7·42 = A$		Mittelwert 0·000192
280	0·95	0·0596	0·00021
1400	3·45	0·2726	0·00020
1876	4·40	0·3921	0·00021
2933	5·45	0·5792	0·00020
∞	$7·40 = A$		Mittelwert 0·000205

$0·000198 \times 1·03 = 0·00020$

$$k = \frac{315 - 20}{20^2} = 0·74$$

Thiazol

1351	3·84	0·2427	0·000179
1696	4·45	0·3047	0·000181

t	x	$\log. \frac{A}{x-A}$	$\frac{1}{t} \log. \frac{A}{A-x}$
2785	6·13	0·4995	0·000180
4215	7·29	0·7275	0·000182
5691	8·00	0·9661	0·000180
∞	$8·97 = A$		Mittelwert 0·0001804
1351	3·86	0·2451	0·000181
1647	4·43	0·2967	0·000181
2780	6·11	0·4985	0·000180
4115	7·35	0·7477	0·000182
∞	$8·95 = A$		Mittelwert 0·000181

$0·0001807 \times 1·03 = 0·000186$

$$k = \frac{315 - 18·6}{(18·6)^2} = 0·86$$

Asparagin, Asparaginsäure und Glycocoll lassen sich ihres sauren Charakters wegen mit den gewöhnlichen Indikatoren nicht titrieren. Mit Kongofarbe aber kann man den Neutralisationspunkt der Salzsäure ziemlich genau treffen. Allerdings sind die an den Amidosäuren erhaltenen Ergebnissen nicht so exakt, wie die der anderen untersuchten Basen, jedoch gestatten sie die Stellung derselben in der Affinitätsreihe zu ermitteln.

Aus den vorhergehenden Tabellen erhalten wir also die Reihenfolge der Basen nach der Grösse der Konstante k geordnet:

Base	k
Thiazol	0·86
Glycocoll	0·74
Asparagin	0·40
Thiohydantoïn	0·248
Asparaginsäure	0·23
Acetoxim	0·161
Harnstoff	0·0040
Acetamid	0·00079
Propionitril	0·00047
Schwefelharnstoff	0·00030

Man wird gleich bemerken, dass die hier untersuchten Substanzen sich in drei verschiedene Gruppen hinsichtlich des Zahlenwerts der Konstante scheiden lassen. Erstens haben wir also Basen, welchen Werte zwischen 0·86 und 0·161 zukommen. In dieser Gruppe befinden sich die drei Amidosäuren. Dann folgt der Harnstoff allein mit einer Konstante, welche nur ein Vierzigstel von der des niedrigsten Mitglieds der vorigen Gruppe beträgt, welche aber viel grösser ist, als die der drei folgenden

Basen. Diese bilden wiederum eine Gruppe, innerhalb welcher die Konstanten von der gleichen Ordnung sind, und zwar mit Werten, die nur ca. ein Tausendstel derjenigen der ersten Gruppe betragen.

Die Reihenfolge der Konstanten verhält sich im allgemeinen der Konstitution der Substanzen gemäss. Asparagin, als das Monoamid der Asparaginsäure, ist natürlich eine stärkere Base als letztere, und Glycocoll, als Amidosäure einer einbasischen Säure, zeigt einen stärker basischen Charakter als Asparaginsäure, welche noch eine Carboxylgruppe unverändert enthält. Es ist etwas auffällig, dass die Konstante des Harnstoffs ca. dreizehnmal grösser ist, als diejenige des Schwefelharnstoffs; dies kann aber seinen Grund darin haben, dass den beiden Substanzen nicht miteinander vergleichbare Konstitutionen zukommen. Der Fall von Thiohydantoïn ist auch bemerkenswert. Hier verursacht der Eintritt der Gruppe $CH_2.CO$ in das Schwefelharnstoffmolekül eine Erhöhung der Konstante um das 800fache, obgleich man bei dieser Gruppe keinen ausgesprochenen basischen Einfluss erwarten würde. Propionitril ist sehr schwach basisch, Acetamid fast nicht minder. Somit müsste der Einfluss der unmittelbar benachbarten Carbonylgruppe auch einer mässig starken Säure hinreichend sein, um die basischen Eigenschaften der Amidogruppe fast vollständig aufzuheben.

II.

Elektrische Leitfähigkeit der Salze.

Da also die obige Methode als sehr wenig anwendbar sich erwies, — teils aus den bereits erwähnten Gründen, teils weil die Intervalle, welche nötig waren, die Katalyse weit genug gehen zu lassen, zu lang waren, so dass die leichter oxydierbaren Basen sich zersetzten und andererseits, weil manche Hydrochlorate der Basen so unlöslich in dem Gemisch von Wasser und Methylalkohol waren, dass Normallösungen von ihnen nicht bereitet werden konnten —, so musste ich einen anderen Weg der Affinitätsbestimmung einschlagen.

Es ist genügend bewiesen worden, dass sämtliche Salze fast gleiche Leitfähigkeit besitzen, wenn sie sich in gleich konzentrierter (nach Äquivalenten berechnet) Lösung befinden. Dagegen haben entsprechende Lösungen der Säuren und Basen sehr verschiedene Leitfähigkeiten. Wie vorher bemerkt, ist es aber unmöglich, die Leitfähigkeit der schwachen Basen auf dem gewöhnlichen Wege zu messen, was Ostwald schon an einer relativ starken Base, nämlich Anilin, nachgewiesen hat. Jedoch kann man aus der Leitfähigkeit der Salze Aufschluss über die Stärke der Basen erhalten. Nimmt man eine Säure, welche eine möglichst abweichende

Leitfähigkeit von der der Salze besitzt, so bekommt man aus der Leitfähigkeit der mit verschiedenen schwachen Basen gesättigten Lösungen dieser Säure einen Einblick in ihre Zusammensetzung. Bei verdünnten Lösungen findet eine beträchtliche Hydrolyse statt, selbst wenn die Säure stark ist, so dass wir in der Lösung Säure, Base und Salz haben. Die Leitfähigkeit der Base kann unberücksichtigt bleiben, und daher machen die der Säure und des Salzes die beobachtete Leitfähigkeit aus. Da diese nun aber sehr verschieden voneinander vorausgesetzt worden sind, so muss die Leitfähigkeit der Lösung sich stark ändern, wenn die Menge des Salzes wächst und die der Base entsprechend abnimmt. Nimmt man also zwei verschieden starke Basen, sättigt mit ihnen zwei gleiche Lösungen einer Säure und bestimmt dann die Leitfähigkeit derselben, so kann man daraus schliessen, dass die Lösung, deren Leitfähigkeit am nächsten derjenigen der Salze liegt, mit einer stärkeren Base gesättigt worden ist, als die andere. Denn im ersteren Falle ist die Hydrolyse nicht so weit gegangen, wie im anderen, d. h. mehr Salz ist in der Lösung unzersetzt geblieben.

Versuche wurden zunächst mit essigsauren Salzen angestellt. Eine beliebige Menge Base wurde abgewogen und zu dieser wurde die berechnete äquivalente Menge $\frac{1}{50}$-normaler Essigsäure zugegeben. Die so bereitete Lösung wurde dann auf ihre Leitfähigkeit nach der Kohlrauschschen Methode geprüft, wie ausführlich von Ostwald beschrieben worden ist.[1])

Um vor der auftretenden Oxydation durch die platinierten Elektroden die Basen der aromatischen Reihe zu schützen, wurden die Lösungen derselben im Thermostaten vorgewärmt und dann erst in das Widerstandsgefäss hineingegeben, damit die Messung möglichst bald nach Kontakt der Flüssigkeit und der Elektroden ausgeführt werden könnte. Da nun die molekulare[2]) Leitfähigkeit der Essigsäure in $\frac{1}{50}$-normaler Lösung den Wert 11·04 hat, die des Anilinsalzes hingegen 31·3, so waren damit ziemlich weite Grenzen der zu untersuchenden Körper gegeben. Bald aber ergab sich, dass die Methode mit dieser Säure nicht zulässig war, da in vielen Fällen eine Abnahme der Leitfähigkeit beobachtet wurde,

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 561.

[2]) Unter der „molekularen Leitfähigkeit" μ versteht man $k\frac{v}{r}$, wo k die Konstante des benutzten Widerstandsgefässes, v die Anzahl Liter, welche ein Grammäquivalent der Substanz enthalten, und r der gefundene Widerstand ist. Eine wässerige Lösung von Anilinacetat hat eigentlich keine solche molekulare Leitfähigkeit, da sie keine einheitliche Lösung ist, sondern Acetat, Anilin und Essigsäure enthält; der Bequemlichkeit halber soll aber auch hier dieser Ausdruck gebraucht werden.

nachdem die Lösung einen Tag lang gestanden hatte. Bei den drei untersuchten Amidosäuren, Asparagin, Asparaginsäure und Glycocoll, war die Leitfähigkeit kleiner als die der Essigsäure. Würde nun auch sämtliches Salz durch das Wasser in Base und Säure gespalten werden, so würde man doch erwarten müssen, dass die Leitfähigkeit wenigstens die der Säure erreichen würde. Vielleicht ist die Ursache dieser Umstände darin zu suchen, dass die Basen nicht-salzartige Verbindungen mit der Essigsäure eingehen, ähnlich wie Anilin und Essigsäure Acetanilid bilden.

Auch wurden Versuche mit Milchsäure angestellt. Diese führten aber nicht zum Ziel, da der Unterschied zwischen den Leitfähigkeiten der Säure und ihrer Salze viel zu klein waren, um berechtigte Schlüsse daraus ziehen zu können.

Darauf wurde eine Versuchsreihe mit Salzsäure ausgeführt, welche sich als sehr gut zu diesen Bestimmungen geeignet zeigte. Die Leitfähigkeit der Säure beträgt 375, die des Hydrochlorats der stärksten untersuchten Basis dagegen nur ca. 89. Die Versuchstemperatur war dieselbe, wie bei den Reaktionsgeschwindigkeiten, nämlich 25°. Folgende Tabelle enthält die auf diese Weise gewonnenen Resultate. r wird in Ohms gegeben.

Hydrochlorate.

Base	v	r	μ
—	50	17·40	375·0
1. *o*-Nitroanilin	100	34·49	378·3
2. Propionitril	50	17·48	373·4
3. Schwefelharnstoff	50	17·59	371·0
4. Acetamid	50	17·64	369·9
5. Harnstoff	50	17·71	368·6
6. Diäthylharnstoff	50	18·01	362·3
7. Thiohydantoïn	50	27·98	233·2
8. Asparaginsäure	50	28·87	226·0
9. Asparagin	50	30·07	217·0
10. Glycocoll	50	33·41	195·3
11. Thiazol	50	34·38	189·8
12. *m*-Nitroanilin	50	35·78	182·1
13. *o*-Chloranilin	50	40·79	160·0
14. *m*-Chloranilin	50	49·25	132·5
15. Dimethylthiazol	50	53·75	121·4
16. *p*-Chloranilin	50	54·38	120·0
17. Pyridin	50	60·36	108·1
18. *α*-Naphtylamin	100	116·2	112·2
„	200	222·1	117·5
„	400	418·3	124·8
19. *β*-Naphtylamin	100	123·6	105·6
„	200	229·6	111·1
„	400	441·0	118·5
20. *p*-Toluidin	50	65·26	100·0
21. Anilin	50	65·65	99·4
22. Chinolin	50	66·31	98·4

Base	v	r	μ
23. *o*-Toluidin	50	66·59	98·0
24. Methylanilin	50	66·59	98·0
25. *m*-Toluidin	50	67·13	97·2
26. *p*-Amidophenol	50	68·76	94·9
27. Dimethylanilin	50	69·05	94·5
28. $\alpha\alpha'$-Lutidin	50	70·78	92·2
29. Chinaldin	50	73·15	89·2

Zur Bestätigung dieser Reihe wurden noch Versuche mit Schwefelsäure unternommen. Die Verhältnisse sind hier kaum minder günstig: Leitfähigkeit der Säure = 285, Leitfähigkeit des am wenigsten hydrolisierten Salzes = 82·4. Die Bedeutung der Buchstaben in der Tabelle ist die nämliche wie oben. Versuchstemperatur 25°.

Sulfate.

Base	v	r	μ
—	50	22·90	285·0
—	100	41·60	313·7
1. *o*-Nitroanilin	100	41·16	317·0
2. Propionitril	50	22·98	284·0
3. Schwefelharnstoff	50	23·08	282·7
4. Acetamid	50	23·25	280·7
5. Harnstoff	50	23·36	279·3
6. Asparaginsäure	50	36·46	179·0
7. Asparagin	50	37·83	172·5
8. Glycocoll	50	41·64	156·7
9. Thiazol	50	43·18	151·1
10. *m*-Nitroanilin	50	43·62	149·6
11. *o*-Chloranilin	50	48·99	133·2
12. *m*-Chloranilin	50	59·10	110·4
13. Dimethylthiazol	50	61·10	106·8
14. *p*-Chloranilin	50	61·23	106·6
15. Pyridin	50	65·51	99·6
16. α-Naphtylamin	100	122·1	106·9
,,	200	213·6	122·2
,,	400	369·6	141·2
17. β-Naphtylamin	200	224·0	116·5
,,	400	401·6	130·0
18. *p*-Toluidin	50	72·58	89·9
19. Anilin	50	72·58	89·9
20. Chinolin	50	73·49	88·8
21. *o*-Toluidin	50	74·06	88·1
22. *m*-Toluidin	50	74·06	88·1
23. Methylanilin	50	74·23	87·9
24. Dimethylanilin	50	75·96	85·9
25. $\alpha\alpha'$-Lutidin	50	77·42	84·4
26. Chinaldin	50	79·20	82·4

Es wird auffallen, dass die für die stärkeren Basen erhaltenen molekularen Leitfähigkeiten so klein sind. Ostwald[1]) hat experimentell be-

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 850.

wiesen, dass negative Jonen, welche über 12 Atome enthalten, eine Wanderungsgeschwindigkeit besitzen, die nicht merklich von der Natur der Atome, sondern nur von ihrer Anzahl abhängt und zwar in der Weise, dass die Unterschiede um so kleiner ausfallen, je grösser die Gesamtzahl ist. Zweifelsohne gilt dieses Gesetz auch für positive Jonen und wir dürfen also annehmen, dass ein positives Jon dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit hat, wie ein negatives mit derselben Anzahl Atomen, vorausgesetzt, dass diese Anzahl 12 übersteigt. Nun ist bekanntlich die Leitfähigkeit eines Elektrolyts gleich der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten seiner beiden Jonen. Nehmen wir an, dass Anilinchlorhydrat vom Wasser gar nicht gespalten würde, dann wäre seine wirkliche molekulare Leitfähigkeit gleich 99·4. Nun ist die Wanderungsgeschwindigkeit des Chlorions 73·5.[1]) Das Anilinion nach der Formel $C_6H_5NH_3$ enthält 15 Atome; einem gleich grossen negativen Jon kommt die Wanderungsgeschwindigkeit ca. 35 zu. Es müsste also die Leitfähigkeit des Anilinchlorhydrats $73 + 35 = 108$ sein. Der Unterschied zwischen den beobachteten und berechneten Resultaten ist also in diesem Fall mindestens 8 % und noch schlimmer wird die Übereinstimmung bei Chinaldin und ähnlichen Basen. Die kleinste Wanderungsgeschwindigkeit organischer Jonen, die Ostwald beobachtet hat, ist 29 (mit 28 Atomen im Jon), daher müsste die Leitfähigkeit immerhin den Wert $73·5 + 29 = 102·5$ erreichen, während sie bis 89 hinuntersinkt.

Ich habe mich überzeugt, dass diese Eigentümlichkeit nicht ihre Ursache in etwaigen kleinen Fehlern beim Abwägen oder bei der Neutralisation hat, denn ein Überschuss von 14 % Methylanilin drückt die molekulare Leitfähigkeit von 98 nur bis 92·58 hinunter, also um kaum 6 %. Man dürfte vielleicht einwenden, dass die Salze der Basen, welchen Leitfähigkeiten unter 100 zukommen, gar nicht vom Wasser gespalten werden und dass der Unterschied von den verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten ihrer negativen Jonen herrühre. Somit würden die aus diesen Beobachtungen gezogene Schlüsse illusorisch werden. Wäre dies aber der Fall, so müsste die Atomzahl in den negativen Jonen beständig und stark zunehmen, was nicht eintritt.

Um die Ergebnisse der Reaktionsgeschwindigkeitsversuche mit denen der Leitfähigkeitsmethode zu vergleichen, habe ich aus ersteren die Leitfähigkeiten von $\frac{1}{50}$-normalen Lösungen der betreffenden salzsauren Salze berechnet und zwar auf folgende Weise. Aus den Reaktionsgeschwindigkeiten haben wir die Affinitätkoeffizienten (Verhältnisse der Geschwindig-

[1]) Ostwald, diese Zeitschr. 2, 842.

keitskonstanten zweier entgegengesetzter Reaktionen) unter Annahme des Guldberg-Waageschen Gesetzes berechnet. Wenden wir nun dieses Gesetz noch weiter an, so ist es möglich, den Anteil freier Säure in $\frac{1}{50}$-normaler Lösung zu erhalten; wir müssten nur die vorher benutzte Gleichung

$$\frac{315 - a}{a^2} = k$$

in dieser Form schreiben:

$$\frac{50(315 - x)}{x^2} = k,$$

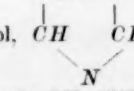
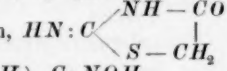
um das erwünschte Resultat zu erhalten.

Gesetzt nun, dass uns die Menge freier Säure, die äquivalente Menge freier Base und die Menge Salz in der $\frac{1}{50}$-normalen Lösung bekannt ist, so ist es leicht, die Leitfähigkeit der Lösung zu berechnen. Denn befinden sich zwei Körper nebeneinander in Lösung, ändern aber ihren Dissociationsgrad bei wechselnder Verdünnung nicht oder nur wenig, so können wir nach der einfachen Mischungsformel die Berechnung ausführen. Salzsäure und ihre Salze in verdünnter Lösung sind nun solche Körper, es müsste daher die nach dieser Methode berechnete Leitfähigkeit mit der unmittelbar beobachteten übereinstimmen. Als Beispiel der Rechnungsweise diene die erste in der Tabelle der Reaktionsgeschwindigkeiten enthaltene Base.

Dem Thiazol kommt der Affinitätskoeffizient 0·86 zu; wenn wir nun diese Zahl in obige Gleichung einsetzen, so bekommen wir $x = 109$ oder die freie Säure in Prozenten der verwendeten Säure ausgedrückt, gleich 34·6. Die molekulare Leitfähigkeit der Salzsäure ist aber 375, die des Salzes können wir gleich 90 setzen, d. h. nahe gleich dem am niedrigsten gefundenen Wert 89·2, wobei man annimmt, dass das Salz gar nicht hydrolisiert wurde.

Daraus folgt, dass die Leitfähigkeit der $\frac{1}{50}$-normalen Lösung des salzsauren Thiazols gleich $\frac{34{\cdot}6 \times 375 + 65{\cdot}4 \times 90}{100} = 188$ ist, welche Zahl auffallend gut mit der direkt beobachteten, 189·8, übereinstimmt.

Die folgende Tabelle enthält nun meine sämtlichen Resultate. In der Kolumne I stehen die beobachteten molekularen Leitfähigkeiten der salzsauren Salze, unter II die aus den Reaktionsgeschwindigkeiten berechneten, unter III endlich die Leitfähigkeiten der schwefelsauren Salze. Die stärkste Base kommt zuerst.

Base	I	II	III
1. Chinaldin, $C_9H_6(CH_3)N\alpha$	89·2	—	82·4
2. $\alpha\alpha'$-Lutidin, $C_5H_3(CH_3)_2N$	92·2	—	84·4
3. Dimethylanilin, $C_6H_5.N(CH_3)_2$	94·5	—	85·9
4. *p*-Amidophenol, $C_6H_4(OH)(NH_2)$	94·9	—	—
5. *m*-Toluidin, $C_6H_4(CH_3)(NH_2)$	97·2	—	88·1
6. Methylanilin, $C_6H_5.NH(CH_3)$	98·0	—	87·9
7. *o*-Toluidin, $C_6H_4(CH_3)(NH_2)$	98·0	—	88·1
8. Chinolin, C_9H_7N	98·4	—	88·8
9. Anilin, $C_6H_5(NH_2)$	99·4	—	89·9
10. *p*-Toluidin, $C_6H_4(CH_3)(NH_2)$	100·0	—	89·9
11. β-Naphtylamin, $C_{10}H_7(NH_2)$	101*	—	91*
12. α-Naphtylamin, $C_{10}H_7(NH_2)$	107·7*	—	93*
13. Pyridin, C_5H_5N	108·1	—	99·6
14. *p*-Chloranilin, $C_6H_4Cl(NH_2)$	120·0	—	106·6
15. Dimethylthiazol, $C_3H(CH_3)_2SN$	121·4	—	106·8
16. *m*-Chloranilin, $C_6H_4Cl(NH_2)$	132·5	—	110·4
17. *o*-Chloranilin, $C_6H_4Cl(NH_2)$	160·0	—	133·2
18. *m*-Nitroanilin, $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$	182·1	—	149·6
19. Thiazol, 	189·8	188	151·1
20. Glycocoll, $CH_2(NH_2).COOH$	195·3	195	156·7
21. Asparagin, $C_2H_3(NH_2)(COOH)(CO.NH_2)$	217·0	254	172·5
22. Asparaginsäure, $C_2H_3(NH_2)(COOH)_2$	226·0	280	179·0
23. Thiohydantoïn, 	233·2	278	—
24. Acetoxim, $(CH_3)_2.C:NOH$	—	299	—
25. Diäthylharnstoff, $CO(NH_2)(N(C_2H_5)_2)$	362·3	—	—
26. Harnstoff, $CO(NH_2)_2$	368·6	371	279·3
27. Acetamid, $CH_3.CO.NH_2$	369·9	373	280·7
28. Schwefelharnstoff, $CS(NH_2)_2$	371·0	374·3	282·7
29. Propionitril, $CH_3.CH_2.CN$	373·4	373·6	284·0
30. *o*-Nitroanilin, $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$	376*	—	288·0*

Wie man sieht, ist der Parallelismus zwischen den verschiedenen Reihen im allgemeinen sehr befriedigend und darf man annehmen, dass die Tabelle die richtige Reihenfolge der Stärke der Basen angiebt, ausser in einigen zweifelhaften Fällen, wo die betreffenden Basen annähernd gleich stark sind. Die mit Sternchen versehenen Werte sind extrapoliert worden, da die entsprechenden Basen nicht löslich genug waren, um $\frac{1}{50}$-normale Lösungen ihrer Salze herzustellen.

Bei dem Propionitril habe ich mehr Wert auf die Leitfähigkeit als auf die Reaktionsgeschwindigkeit gelegt, da im letzteren Falle das Nitril durch mehrstündige Berührung mit Salzsäure wahrscheinlich angegriffen und in das entsprechende Säureamid verwandelt wird. Die Zahlen aus den Geschwindigkeiten der Amidosäuren sind, wie vorher bemerkt, unsicher und daher ist keine genaue Übereinstimmung bei ihnen zu erwarten.

Wird ein am Stickstoffatom einer Amidogruppe gebundenes Wasserstoffatom durch Methyl oder Äthyl ersetzt, so wird gewöhnlich die Stärke der Base erhöht. Diese Regel bewährt sich bei meinen Versuchen, wie folgende Zahlen zeigen:

	μ
Harnstoff	368·6
asym.-Diäthylharnstoff	362·3
Anilin	99·4
Methylanilin	98·0
Dimethylanilin	94·5

Von Ostwald[1]) ist gefunden worden, dass ein Trialkylamin schwächer ist als ein Dialkylamin. Die Sache scheint aber anders zu sein, wenn statt einer Alkylgruppe eine Phenylgruppe vorhanden ist, da bei Dimethylanilin der Eintritt der zweiten Methylgruppe sogar einen grösseren Einfluss hat, als der Eintritt der ersteren.

Wenn eine Methylgruppe in einer aromatischen Base ein Kernwasserstoffatom ersetzt, so ist die resultierende Base stärker als die ursprüngliche. Als Beispiele führe ich folgende an:

	μ		μ
Thiazol	189·8	Pyridin	108·1
Dimethylthiazol	121·4	$\alpha\alpha'$-Dimethylpyridin	92·2
Anilin	99·4	Chinolin	98·4
o-Toluidin	98	α-Methylchinolin	89·2

Wir haben vier isomere Monomethylsubstitutionsprodukte des Anilins, welche folgende Zahlen liefern:

	Hydrochlorat	Sulfat
	μ	μ
Methylanilin	98·0	87·9
o-Toluidin	98·0	88·1
m-Toluidin	97·2	88·1
p-Toluidin	100·0	89·9
Anilin	99·4	89·9

Hieraus ergiebt sich, dass, gleichviel, ob die substituierende Methylgruppe unmittelbar an das Stickstoffatom oder an das Ortho- oder Metakohlenstoffatom tritt, ihr Einfluss auf die Stärke der Base ungefähr derselbe bleibt. In der Parastellung aber hat sie auf den basischen Charakter des Anilins keinen Einfluss mehr, da die Leitfähigkeiten der Salze des Anilins und des *p*-Toluidins gleich sind.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **33**, 352.

Bei den Chloranilinen erhalten wir:

	Hydrochlorat	Sulfat
	μ	μ
o-Chloranilin	160	133·2
m-Chloranilin	132·5	110·4
p-Chloranilin	120	106·6

Hier wird in allen drei Fällen die Stärke des Anilins erheblich vermindert, am meisten, wenn sich das Chloratom in der Orthostellung, am wenigsten, wenn es sich in der Parastellung befindet. Ähnlich ist es, wenn NO_2 die substituierende Gruppe ist:

	Hydrochlorat	Sulfat
	μ	μ
o-Nitroanilin	376	286
m-Nitroanilin	182·1	149·6

Der Einfluss der Nitrogruppe ist aber viel bedeutender als der des Chlors. Tritt die Nitrogruppe in die Orthostellung ein, so hebt sich in der That der basische Charakter des Anilins vollständig auf, so dass *o*-Nitroanilin sogar eine schwache Säure zu sein scheint, da die erhaltenen Zahlen zeigen, dass das „Hydrochlorat" ein wenig besser, als die Salzsäure selbst leitet. Aus einem direkten Versuch habe ich ersehen, dass *o*-Nitroanilinlösung, wenn auch wenig, leitet. In der Metastellung ist der Einfluss der Nitrogruppe wohl sehr viel geringer, bleibt aber doch grösser, als der des Chlors in der Orthostellung. Diese Resultate sind in Übereinstimmung mit der Beobachtung von Ostwald,[1]) dass die Substitution eines Wasserstoffatoms durch die Nitrogruppe die Stärke der Benzoësäure viel mehr erhöht, als wenn der Wasserstoff durch Chlor ersetzt wird.

Die Amidophenole liessen sich sehr schwer untersuchen. Ausser der Schwierigkeit, die Präparate genügend rein zu erhalten, kommt noch der Übelstand hinzu, dass ihre Salze sich bei Berührung mit den Platinelektroden im Widerstandsgefäss so schnell oxydieren, dass es fast unmöglich ist, einigermassen konstante Zahlen zu bekommen. Bei der *o*-Verbindung ist es mir gar nicht gelungen. Die für die *p*-Verbindung angeführte Zahl ist der Mittelwert aus fünf miteinander freilich nicht sehr genau übereinstimmenden Zahlen. Doch waren sie alle kleiner, als die Zahl für Anilin, d. h. das *p*-Hydroxyanilin ist eine stärkere Base, als das Anilin selbst. Dies steht nun wieder im Einklang mit der von Ostwald beob-

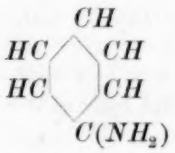
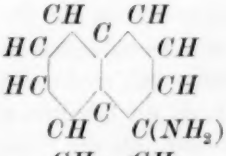
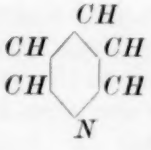
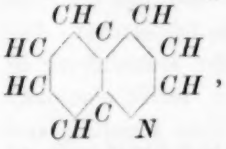
[1]) Diese Zeitschr. **3**, 259.

achteten Thatsache, dass die *p*-Oxybenzoësäure eine schwächere Säure als die Benzoësäure ist, obgleich die beiden anderen Isomere stärker als letztere sind.

Thiazol und Dimethylthiazol sind beide schwächere Basen als Pyridin, doch besitzen sie noch ziemlich stark basische Eigenschaften.

Die Verhältnisse bei den folgenden Basen sind etwas eigentümlich:

	μ		μ
Anilin	99·4	Pyridin	108·1
β-Naphtylamin	101	Chinolin	98·4
α-Naphtylamin	108		

Das Anilin  verhält sich zum α-Naphtylamin  wie das Pyridin  zum Chinolin  , doch in ersterem Falle werden die basischen Eigenschaften stark verringert, im zweiten stark vergrössert durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch den Komplex C_4H_4. Das β-Naphtylamin zeigt sich auch stärker, als das α-Naphtylamin. Es verhält sich also verschieden einmal, wenn das Stickstoffatom im aromatischen Kerne sitzt und das andere Mal, wenn es sich nur in einer Nebengruppe befindet.

Von Herrn Dr. W. Will in Berlin habe ich zwei Präparate, Hyoscyamin und Atropin, erhalten, um sie auf ihre basischen Eigenschaften zu untersuchen. Dieselben lassen sich beide direkt messen und zwar auf elektrischem Wege. Die Resultate sind in folgenden Tabellen enthalten.

Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$.

v	r	μ
100	722	18·08
200	1163	22·45
400	1779	29·34
800	2706	38·59

Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$.

v	r	μ
209	754	34·63
400	1359	38·41
800	2387	43·74

Keine von diesen Basen folgt dem gewöhnlichen Verdünnungsgesetz, wo die molekulare Leitfähigkeit annähernd proportional der Quadratwurzel aus der Verdünnung ist. Das Atropin ist besonders abweichend. Dieses deutet darauf hin, dass die Präparate nicht vollkommen rein gewesen sind, oder dass sie beim Lösen sich geändert haben. Nach mehrmaliger Umkrystallisation bekam ich dieselben Zahlen. Die molekularen Leitfähigkeiten zeigen aber, dass beide starke Basen sind, viel stärker als irgend eine der von mir auf indirektem Wege untersuchten, und zwar dass Atropin bedeutend stärker als Hyoscyamin ist.

Die Präparate Pyridin, $\alpha\alpha'$-Lutidin, Thiazol und Dimethylthiazol verdanke ich Herrn Prof. Hantzsch in Zürich.

Endlich sei mir gestattet, Herrn Professor Ostwald, in dessen Laboratorium diese Untersuchung ausgeführt wurde, für die vielfache Anregung und den regen Beistand bei derselben meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Leipzig, Mai 1889.

Experimentaluntersuchungen über das periodische Gesetz.

Von

Dr. Bohuslav Brauner.

(Auszug aus einer der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien mitgeteilten Abhandlung.)

I. Tellur.

Das Atomgewicht des Tellurs wurde von Berzelius[1]) zu 128·9 (1812), 128·8 (1818) und 128·3 (1832) ermittelt. v. Hauer fand es zu 127·9 (1857), so dass seit jener Zeit die runde Zahl $Te = 128$ allgemein als das wahre Atomgewicht dieses Elementes angenommen wird. Da das Tellur im periodischen System der Elemente nur zwischen dem Antimon und Jod liegen kann, so sollte sein Atomgewicht, nach Mendelejeff, nur etwa 123 bis 125 betragen:

Sb	*Te*	*J*
119·96	124	126·86.

Die im Jahre 1879 von Wills zur Prüfung dieser Frage vorgenommene Untersuchung brachte dieselbe ihrer Lösung nicht näher, da die für das Atomgewicht des Tellurs nach drei Methoden gefundenen Zahlen von 126·39 bis 129·66 schwanken und deshalb aus ihnen wohl nicht der sehr wichtige Schluss gezogen werden dürfte, dass das Tellur im System hinter das Jod zu stellen sei.

Das zur Reindarstellung des Tellurs von mir benutzte Verfahren beruhte auf den folgenden Reaktionen: Fällung der Rohtellurlösung durch schwefelige Säure, Schmelzen des gefällten Tellurs mit Cyankali, Fällen der Lösung durch Luft, Sublimation des gefällten Tellurs im Wasserstoffstrome.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes wurden die folgenden Methoden benutzt:

---

[1]) Vergl. Ostwalds Lehrbuch. Die hier benutzten Atomgewichte sind in Übereinstimmung mit Ostwald auf $O = 16$ bezogen.

A. Oxydation mit Salpetersäure. Verhältnis $Te : TeO_2$. Die erhaltenen Zahlen schwankten zwischen $T = 124{\cdot}8$ bis $127{\cdot}6$.

B. Oxydation mit Königswasser. Verhältnis $Te : TeO_2$. Resultat $Te = 125{\cdot}0$ bis $126{\cdot}4$.

C. Überführung des Tellurdioxyds in das basische Sulfat. Verhältnis $Te_2O_4 : Te_2SO_7$. Resultat $Te = 125{\cdot}0$ bis $129{\cdot}4$ ($136{\cdot}4$).

D. Überführung des Tellurs in das basische Sulfat. Verhältnis $Te_2 : Te_2SO_7$. Resultat $Te = 124{\cdot}6$ bis $130{\cdot}0$.

E. Synthese des Tellursilbers. Verhältnis $Ag_2 : Ag_2Te$. Resultate schwankend von $Te = 125{\cdot}6$ bis $128{\cdot}1$.

F. Synthese des Tellurkupfers. Verhältnis $Cu_2 : Cu_2Te$. Resultat im Minimum $126{\cdot}1$.

G. Synthese des Tellurgoldes ergab kein brauchbares Resultat. Man sieht aus den sub E, F, G ausgeführten Versuchen, dass die Affinität des Tellurs zum Metall, sowie auch die Stabilität des Tellurides in der Hitze mit steigendem Atomgewicht des Metalls abnimmt.

H. Analyse des Tellurdioxyds. Fällung einer salzsauren Lösung des Tellurdioxyds mit schwefeliger Säure. Verhältnis $TeO_2 : Te$. Resultat $Te = 127{\cdot}5$.

I. Analyse des Tellurtetrabromids. Verhältnis $TeBr_4 : 4\,AgBr$ und $TeBr_4 : 4\,Ag$.

Die Darstellung und Analyse des Tetrabromids war mit grossen Schwierigkeiten verbunden, die es nur mit grosser Mühe zu überwinden gelang. Das reine Brom wurde nach Stas dargestellt. Durch Eintragen des feingepulverten Tellurs in Brom und Verjagen von einem Überschuss des letzteren, erhält man kein reines Tetrabromid, sondern ein Gemenge des letzteren mit Tellurdibromid. Diese beiden Bromide gelang es nur auf dem Wege der fraktionierten Sublimation in luftverdünntem Raume voneinander zu trennen. Wird eine weinsaure Lösung des Tellurtetrabromids mit Silbernitrat gefällt und das auf gewöhnliche Weise gesammelte Bromsilber gewogen, so erhält man ein Atomgewicht von $Te = 123{\cdot}0$. Man findet jedoch, dass das Bromsilber mit Tellur verunreinigt ist, welches als Tellursilberbrechweinstein $(C_4H_4O_6)_2Ag_2 . (TeO)\,2\,H_2O$ mit niederfällt. Dies lässt sich vermeiden, indem man die Lösung genau nur mit der zur Fällung des Broms notwendigen Menge von Silberlösung versetzt, in salpetersaurer, nicht zu konzentrierter Lösung arbeitet und den Niederschlag mit der Lösung mehrere Stunden kräftig schüttelt. Eine so ausgeführte quantitative Bestimmung ergab das Atomgewicht zu $Te = 127{\cdot}61$. Zur weiteren Bestimmung des Atomgewichts wurde die auf Grund dieser Zahl berechnete Menge von streng nach Stas bereitetem Silber auf das

genaueste eingewogen, ohne Verlust in Salpetersäure gelöst und diese Lösung mit der Tellurlösung gemischt. Nach kräftigem Schütteln wurde der sehr kleine in der Lösung gebliebene Überschuss von Silber oder Brom durch Titrieren mittelst einer Silber- oder Bromkaliumlösung im verfinstertem Raume bei gelbem Lichte bestimmt. Das Resultat war $Te = 127{\cdot}60$, $127{\cdot}63$, $127{\cdot}59$, $127{\cdot}63$, im Mittel $= 127{\cdot}61$.

Diese Zahl, $Te = 127{\cdot}61$, ist um $0{\cdot}75$ grösser als das Atomgewicht des Jod, $J = 126{\cdot}86$, und ein solches „Atomgewicht" bildet eine auffallende Ausnahme vom periodischen Gesetz. Denn im Gegensatz zu diesem Gesetze wäre das Tellur das erste Element, dessen Eigenschaften eine periodische Funktion des Atomgewichtes nicht sind.

Die vollständige Übereinstimmung des aus dem Bromsilber einerseits und aus dem Silber andererseits berechneten Atomgewichtes schliesst die Annahme aus, dass die Bestimmung mit einem Fehler behaftet sei, der eine Differenz von drei bis vier Einheiten, gleich der 200fachen Abweichung vom Mittelwert, bedingen würde.

Die auf das genaueste ausgeführte vollständige Analyse des Telluretetrabromids zeigt, dass dasselbe keinen Sauerstoff (Oxybromid) enthält, wodurch das Atomgewicht des Tellurs allerdings erhöht werden würde.

Es bleibt nur die Alternative: Entweder hat das „periodische Gesetz" keine allgemeine Gültigkeit, oder es ist das nach den angeführten Methoden bereitete „reine" Tellur kein einheitlicher Körper. Sein höheres Äquivalent könnte durch Beimengung anderer Elemente vom höheren Äquivalent bedingt sein, die zum Teil bekannt sind, zum Teil aber noch unbekannt. Von diesen letzteren wäre am wahrscheinlichsten die Anwesenheit vom Ekatellur $= 166$ und Dwitellur $= 214$. Bei beiden Elementen müssen wir eine gewisse Eigentümlichkeit voraussetzen. So liegt das hypothetische Ekatellur $= 166$ in der sechsten Gruppe der neunten Reihe, fällt also in eine Lücke im System, die mit Cerium $= 140$ beginnt und erst beim Ytterbium $= 173$, oder sicherer mit Tantal $= 182$, aufhört. Hierher gehören die meisten seltenen Erdmetalle und ich möchte diese Reihe von 17 Elementen mit den Asteroïden des Sonnensystems vergleichen, z. B. in Bezug auf die absolute in der Natur vorhandene Masse derselben. Vielleicht wird man später finden, dass einige derselben den bereits bekannten Elementen in geringer Menge als „Metaelemente" (Crookes) beigemengt sind und von denselben durch bisher nicht angewendete, mühsame Prozesse der Fraktionierung zu trennen sein werden.

Was das Dwitellur $= 214$ anlangt, so bemerke ich nur, dass wir bisher nur zwei Elemente kennen, die ein höheres Atomgewicht als das Wismut besitzen, nämlich das Thorium (232) und das Uran (240). Leider

lassen sich demnach aus der Stellung der beiden Homologa des Tellurs im System die zu ihrer Trennung dienenden Reaktionen nicht vorhersagen, sondern es lässt sich nur annehmen, dass sie vielleicht positiver sein werden als das Tellur ($Te = 124$), vorausgesetzt, dass mit dem Cäsium, Gruppe I, Reihe 8, die positive Grenze des Systems noch nicht erreicht ist.

Bevor ich mich demnach zu der Annahme entschliessen konnte, dass das Tellur eine so auffallende Ausnahme von dem periodischen Gesetz bildet, dass dasselbe zum grossen Teil illusorisch werden würde, nahm ich mir vor, die zusammengesetzte Natur des Tellurs eingehend zu prüfen. Denn ist das periodische Gesetz allgemein gültig, so lässt sich auf Grund der von mir gefundenen Zahl auf dem Wege der Deduktion schliessen, dass das wahre Tellur ($Te = 124$) von fremden Elementen begleitet ist, welche sein Atomgewicht erhöhen. Ich möchte dies eine Feuerprobe des periodischen Gesetzes nennen.

Das Tellur wurde den folgenden Zerlegungsmethoden unterworfen:

I. Fraktionierte Sublimation des Tetrabromids im Vakuum. Resultat: Die beiden Anteile ergeben dasselbe Atomgewicht.

II. Fraktionierte Fällung des durch Schmelzen von Tellur mit Cyankali entstehenden Tellurkaliums in wässeriger Lösung durch Luft. Resultat: Die erhaltenen Fraktionen ergeben dasselbe Atomgewicht und zwar Fraktion 1 $Te = 127{\cdot}67$ und 127·67, Fraktion 2 $Te = 127{\cdot}60$, Fraktion 5 $Te = 127{\cdot}64$ und 127·67. Da das spezifische Gewicht des Tellurtetrabromids bei $15°/4°$ gleich 4·31 gefunden wurde, so muss man dem gefundenen Atomgewichte 0·07 hinzuaddieren, um dasselbe auf das Vakuum korrigiert zu erhalten.

III. Erst die Fraktionierung mit Ammoniak ergab die folgenden voneinander verschiedenen Zahlen: $Te = 129{\cdot}63$, 127·63, 137·72, 127·71, 128·88, 127·57.

Da aus den gut übereinstimmenden Versuchen das „Atomgewicht“ $Te = 127{\cdot}64 \pm 0{\cdot}008$ hervorgeht, die Differenzen der abweichenden Zahlen aber 155mal bis 1272mal grösser sind, als der wahrscheinliche Fehler des Endresultats, so liegt der Schluss nahe, dass das „Tellur“ ein zusammengesetzter Körper ist.[1]) Dieser Schluss wird auch bestätigt durch

[1]) Der Verfasser hat im Jahre 1882 (Monatshefte f. Chem. 3, 486—503) das gewöhnliche Gemisch des Lanthan- und Didymoxydes aus dem Cerit einer systematischen Fraktionierung unterzogen und aus der variablen Menge des von den verschiedenen Fraktionen absorbierten Peroxyd-Sauerstoffs, ferner aus der Variation des Atomgewichts und der Intensität der Absorptionslinien den Schluss gezogen, dass hier ein Gemisch nicht von zwei, sondern von vier Erden vorliegt, wovon die eine Samariumoxyd ist. Es wurde ferner gezeigt, dass die Gegenwart

K. Analyse des Tellurdibromids. Verhältnis $TeBr_2 : 2\,AgBr$. Resultat: $Te = 130$ bis 133.

Das zu den Atomgewichtsbestimmungen benutzte, streng nach Stas bereitete Silber wurde auf eine Okklusion des Sauerstoffs geprüft. Dies war um so wichtiger, als nach den Angaben von Dumas ein Kilogramm reines Silber beim Erhitzen im Vakuum 57 bis 174 cm^3 Sauerstoff abgeben soll. Wäre dies auch beim Silber von Stas der Fall, so würde sein Atomgewicht nicht 107·938, sondern nur 107·929 oder sogar nur 107·911, also um 0·027 weniger betragen, und in demselben Masse würden auch alle übrigen von Stas bestimmten Atomgewichte beeinflusst werden. Ich fand zuerst, dass reines Silber beim Erhitzen im Vakuum etwa 30 cm^3 Gas pro Kilogramm liefert, doch ist dieses Gas nur durch anhängende Feuchtigkeit aus dem Apparate verdrängte Luft. Trocknet man jedoch das Silber und die Versuchsröhre zuerst bei 150° und erhitzt dann im Vakuum, so erhält man für 153·2133 g Silber nur 0·542 cm^3 Sauerstoff, also nur 5 mg pro Kilogramm Silber. Um diese letztere Zahl zu erhalten, mussten auch einige Scheinversuche unter den gleichen Bedingungen unternommen werden. Aus den Versuchen folgt: Das reine, streng nach Stas bereitete Silber verliert, im Vakuum erhitzt, eine ganz unbedeutende Menge von Sauerstoff, welche sechs- bis zwölfmal kleiner ist, als die unvermeidliche, übrigens sehr geringe Verunreinigung des reinen, nicht destillierten Silbers von Stas. Es werden demnach die klassischen Arbeiten von Stas, die ewig als ein Muster exakter Forschung dastehen werden, der von Dumas vorgeschlagenen, auf einer Okklusion von Sauerstoff im Silber beruhenden Korrektion nicht bedürfen, da dessen Menge praktisch Null beträgt.

Die nächste Aufgabe, deren Ausarbeitung sich der Verfasser vorbehält, besteht darin, die Natur der fremden Bestandteile des Tellurs zu ergründen und das reine, davon freie, wahre Tellur, welches allerdings erst zu entdecken ist, zu bereiten, um zu sehen, ob sein Atomgewicht ungefähr 124 beträgt.

---

gewisser anderer Erden im Cerit, wie Yttrium, Erbium, Holmium, Thullium, Terbium, direkt weder auf spektralanalytischem noch auf chemischem Wege nachzuweisen ist, sondern erst nach mühsamer Fraktionierung.

Dieser wichtige Umstand, der sich jetzt bei dem Tellur wiederholt, ist von späteren Forschern auf dem Gebiete der seltenen Erden völlig ignoriert worden.

Über die genaue Bestimmung des Schmelzpunktes organischer Substanzen.

Von

H. Landolt.

Die nachfolgenden Versuche hatten den Zweck, zu ermitteln, bis zu welcher Genauigkeitsgrenze sich die Schmelz- oder Erstarrungstemperaturen organischer Körper bei Anwendung verschiedener Methoden und Vornahme exakter thermometrischer Messung feststellen lassen. Diese Prüfungen bilden eine Vorarbeit zu einer anderweitigen Untersuchung.

Angewandte Thermometer.

A. Für Temperaturen von 0° bis 100°, Einschlussthermometer in Zehntelgrade geteilt.

Nr. I Verfertigt von R. Fuess, Berlin 1887, aus Jenaer Glas. Bez. Nr. 256. Gleichteilige Skale. Länge von 0° bis 100°: 421 mm.

„ II Verfertigt von Dr. Geisslers Nachfolger (Fr. Müller), Bonn, September 1888, aus Jenaer Glas vom Jahre 1887. Bez. Nr. 10. Skale gleichteilig. Länge von 0° bis 100°: 460 mm.

„ III Verfertigt von W. Haak, Jena, Januar 1885, aus Jenaer Glas Nr. XIV. Bez. Nr. 241. Geteilt von 10° zu 10° nach vorheriger Kalibrierung. Länge von 0° bis 100°: 366 mm.

B. Für Temperaturen über 100°, von 0° bis 360° gehend, in ganze oder halbe Grade geteilt, aus Jenaer Glas und mit Ausnahme von Nr. VI sämtlich Einschlussthermometer.

Nr. IV Verfertigt von W. Haak, Jena 1885. Bez. Nr. 252. Teilung nach vorheriger Kalibrierung. Länge von 0° bis 100°: 164 mm.

„ V Bezogen von R. Fuess, Berlin 1888. Bez. Nr. 605. Länge von 0° bis 100°: 98 mm.

„ VI Bezogen von R. Fuess, Berlin 1888. Bez. Nr. 603. Stabthermometer. Länge von 0° bis 100°: 97·5 mm.

„ VII Bezogen von Warmbrunn & Quilitz, Berlin. Verf. 1889. Bez. Nr. 915. Länge von 0° bis 100°: 96 mm.

„ VIII Bezogen von Warmbrunn & Quilitz, Berlin. Verf. 1889. Bez. Nr. 917. Länge von 0° bis 100°: 97 mm.

Für jedes Thermometer wurden zunächst folgende Korrektionsgrössen bestimmt:

1. Die Kaliberfehler. Die Kalibrierung geschah bei Nr. I bis III mittelst abgetrennter Quecksilberfäden von 5°, 10°, 25°, 50°, 75° Länge, bei Nr. IV bis VIII mit solchen von 25°, 50°, 100°, 150°, 200°, 250° und 300°. Zur Ablesung der Kuppen diente ein von Herrn Dr. Pernet angegebenes Instrument folgender Einrichtung: Auf einem Brette von 80 cm Länge und 25 cm Breite befindet sich ein horizontal und vertikal verschiebbares Lager für das Thermometer, und darüber in schräger Richtung eine starke Messingschiene, auf welcher sich zwei Mikroskope mittelst Schlitten bewegen lassen. Die ganze Vorrichtung ist auf einem gusseisernen Fussgestell befestigt und kann um eine horizontale, durch die kurze Seite des Brettes gehende Axe beliebig geneigt werden. Hierdurch wird es möglich, bei lufthaltenden Thermometern oder solchen von sehr ungleichem Kaliber der in ebener Lage leicht eintretenden Verschiebung des Quecksilberfadens vorzubeugen und letzteren an jeder gewünschten Stelle festzuhalten. Zur genauen Ablesung der Kuppen ist eines der Mikroskope mittelst Mikrometerschraube verstellbar und enthält im Gesichtsfeld einen Faden, welchen man in die Mitte zwischen zwei Skalenteile rückt, so dass $^1/_{20}{}^\circ$ geschätzt werden kann. — Die Berechnung der Kaliberkorrektionen wurde nach dem Verfahren von Neumann-Thiesen[1])

Grade	Thermometer Nr. I	II	III	Grade	Thermometer Nr. IV	V	VI	VII	VIII
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0·000	− 0·022	− 0·001	10	− 0·07	− 0·08	+ 0·01	+ 0·01	+ 0·02
10	− 0·004	− 0·057	− 0·003	20	− 0·12	− 0·17	+ 0·02	+ 0·03	+ 0·04
15	− 0·020	− 0·088	− 0·005	30	− 0·12	− 0·17	+ 0·02	+ 0·07	+ 0·06
20	− 0·035	− 0·069	− 0·007	40	− 0·07	− 0·08	+ 0·03	+ 0·16	+ 0·10
25	− 0·048	− 0·069	− 0·008	50	+ 0·07	0·00	+ 0·03	+ 0·28	+ 0·14
30	− 0·092	− 0·063	− 0·007	60	+ 0·04	+ 0·03	+ 0·02	+ 0·19	+ 0·12
35	− 0·132	− 0·043	− 0·005	70	+ 0·07	+ 0·06	+ 0·02	+ 0·10	+ 0·09
40	− 0·158	− 0·026	− 0·003	80	+ 0·06	+ 0·06	+ 0·02	+ 0·04	+ 0·05
45	− 0·172	+ 0·008	0·000	90	+ 0·03	+ 0·03	+ 0·01	+ 0·01	+ 0·02
50	− 0·185	+ 0·050	+ 0·002	100	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00
55	− 0·220	+ 0·034	+ 0·001	110	− 0·03	− 0·06	+ 0·04	+ 0·05	− 0·03
60	− 0·286	− 0·007	0·000	120	− 0·02	− 0·12	+ 0·14	+ 0·12	− 0·04
65	− 0·327	− 0·017	− 0·001	130	+ 0·01	− 0·14	+ 0·22	+ 0·20	− 0·03
70	− 0·318	− 0·020	− 0·002	140	+ 0·07	− 0·12	+ 0·28	+ 0·24	0·00
75	− 0·275	− 0·032	− 0·003	150	+ 0·13	− 0·11	+ 0·33	+ 0·28	+ 0·03
80	− 0·238	− 0·021	− 0·002	160	+ 0·16	− 0·17	+ 0·33	+ 0·25	+ 0·07
85	− 0·183	− 0·015	− 0·001	170	+ 0·17	− 0·24	+ 0·34	+ 0·21	+ 0·11
90	− 0·113	0·000	0·000	180	+ 0·18	− 0·24	+ 0·34	+ 0·18	+ 0·19
95	− 0·063	+ 0·024	0·000	190	+ 0·23	− 0·13	+ 0·35	+ 0·17	+ 0·32
100	0	0	0	200	+ 0·27	0·00	+ 0·36	+ 0·16	+ 0·49
				225	+ 0·19	+ 0·56	+ 1·10	+ 1·08	+ 1·26
				250	+ 0·43	+ 1·33	+ 1·84	+ 2·13	+ 1·99
				275	—	+ 2·11	+ 2·82	+ 3·00	+ 2·72

[1]) M. Thiesen: Carls Repert. d. Exp. Phys. **15**, 285.

ausgeführt. Um eine Vorstellung der bei den obigen Thermometern aufgefundenen Fehler zu geben, teile ich vorstehenden Auszug aus den Korrektionstabellen mit.

2. Bestimmung der Fundamentalpunkte und zwar:

a) des Eispunktes nach längerer Ruhe und einstündigem Verweilen im Eise $= E_0$,

b) des Siedepunktes, reduziert auf 760 mm $= S$,

c) des Eispunktes nach halbstündiger Erhitzung auf $100^0 = E_{100}$,

d) bei den höher gehenden Thermometern des Eispunktes nach einstündiger Erwärmung auf $275^0 = E_{275}$.

Hieraus wurde abgeleitet:

α) für die Thermometer I bis III die Lage des Eispunktes bei irgend einer Temperatur t, unter Anwendung der Näherungsformel:

$$E_t = E_{100} + a\,(100 - t)$$

mit der Konstanten $a = \dfrac{E_0 - E_{100}}{100}$,

β) der Gradwert des Thermometers

$$G = \frac{100}{S - E_{100}}$$

und die Gradwertkorrektion für die benutzte Temperatur t:

$$g = (G - 1)\,t.$$

Die Bestimmungen hatten folgende Zahlen ergeben:

A. Bei den Thermometern I bis III.

Therm.	E_0	E_{100}	S
I	+ 0·070	+ 0·016	99·985
II	+ 0·067	+ 0·015	99·970
III	− 0·025	− 0·055	100·085

woraus folgt:

Nullpunkte[1])

Therm. I $E_t = + 0{\cdot}016 + 0{\cdot}00054\,(100 - t)$

„ II $E_t = + 0{\cdot}015 + 0{\cdot}00052\,(100 - t)$

„ III $E_t = - 0{\cdot}055 + 0{\cdot}00030\,(100 - t)$

[1]) Die Konstante a ergab sich nahe übereinstimmend mit dem von A. Böttcher (Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1888, S. 409) für Thermometer aus neuerem Jenaer Glas gefundenen Werte 0·00056. Therm. III, welches aus älterem Glase verfertigt ist, zeigt eine kleinere Zahl. — Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass bei den vielfachen und verschieden lange andauernden Erhitzungen, welchen die Thermometer ausgesetzt wurden, die aus den obigen Formeln berechneten Nullpunkte nicht immer der Wirklichkeit entsprechen. Direkte Bestimmungen mittelst Eis, welche von Zeit zu Zeit vorgenommen wurden, zeigten aber, dass die Fehler nie beträchtlich sein konnten.

	Gradwerte	Gradwertkorrektion
Therm. I	$G = 1{\cdot}00031$	$g = +0{\cdot}00031\,t$
„ II	$G = 1{\cdot}00045$	$g = +0{\cdot}00045\,t$
„ III	$G = 0{\cdot}99860$	$g = -0{\cdot}00140\,t$

B. Bei den Thermometern IV bis VIII.

Therm.	E_0	E_{100}	E_{275}	S		G		g
IV	$+0{\cdot}05$	$0{\cdot}00$	$-0{\cdot}04$	$100{\cdot}03$	woraus	$0{\cdot}9997$	und	$-0{\cdot}0003\,t$
V	$-0{\cdot}15$	$-0{\cdot}15$	$-0{\cdot}20$	$99{\cdot}90$	„	$0{\cdot}9995$	„	$-0{\cdot}0005\,t$
VI	$0{\cdot}00$	$-0{\cdot}05$	$-0{\cdot}08$	$100{\cdot}00$	„	$0{\cdot}9995$	„	$-0{\cdot}0005\,t$
VII	$+0{\cdot}03$	$0{\cdot}00$	$-0{\cdot}10$	$100{\cdot}12$	„	$0{\cdot}9988$	„	$-0{\cdot}0012\,t$
VIII	$-0{\cdot}40$	$-0{\cdot}50$	$-0{\cdot}52$	$99{\cdot}40$	„	$1{\cdot}0010$	„	$+0{\cdot}0010\,t$

Aus der Tabelle zeigt sich, dass ein einstündiges Erwärmen auf 275° eine geringe Depression des Eispunktes bewirkt hat, aber noch keine Erhöhung, wie das nach den Versuchen von H. F. Wiebe[1]) bei mehrstündigem Erhitzen der Fall ist.

Bei den obigen nur für Temperaturen über 100° benutzten Thermometern wurde die jeweilige Lage des Nullpunktes aus den Werten von E_{100} und E_{275} geschätzt, wobei allerdings zufolge der vielen unregelmässigen Erhitzungen der Instrumente Fehler bis zu 0·1° nicht ausgeschlossen waren, wie mehrfache Kontrolbestimmungen mittelst Eis zeigten.

3. Zur Korrektion bezüglich der niedrigeren Temperatur des aus dem erhitzten Raum herausragenden Quecksilberfadens habe ich empirische Formeln angewandt, welche sich auf Versuche stützen, die Herr Dr. Rimbach in meinem Laboratorium angestellt hat und deren Resultate derselbe demnächst mitteilen wird. Es wurde versucht, in der zuerst von Herrn A. Mousson[2]) angegebenen Weise die Korrektion bloss aus der Länge des herausragenden Fadens abzuleiten, ohne Zuziehung der mittleren Temperatur desselben, deren Bestimmung bekanntlich immer grosse Unsicherheit darbietet. Die Versuche, welche mit einer Anzahl sämtlich aus Jenaer Glas angefertigter Thermometer von verschiedenen Längen angestellt worden sind, zeigten, dass eine einkonstantige Korrektionsformel nicht ausreicht, dass aber, wenn man einen Ausdruck mit zwei Konstanten wählt, die Werte für diese letzteren bei Instrumenten von annähernd gleichen Dimensionen so übereinstimmend ausfallen, dass Mittelzahlen von allgemeinerer Anwendbarkeit genommen werden können. So ergaben sich bei den hier in Frage stehenden Thermometern für die Fa-

[1]) Zeitschr. für Instrumentenkunde. Jahrg. 1888, S. 373.
[2]) Pogg. Ann. **133**, 316.

denkorrektion f folgende Formeln, in welchen t die abgelesene Temperatur[1]) und n die Länge des herausragenden Fadens in Graden bedeutet:

1. Für die Thermometer I, II, III

$$f = (0{\cdot}0001309 \,.\, n - 0{\cdot}001318)\, t,$$

welcher Ausdruck ohne Nachteil gekürzt werden kann zu:

$$f = 0{\cdot}000131\,(n - 10)\, t. \qquad \text{(A)}\ ^2)$$

Die Abweichungen der nach dieser Formel korrigierten Temperaturen von den wahren betrugen, wie Versuche mit verschieden tief in ein Bad eingesenkten Thermometern gezeigt hatten, nie mehr als 0·02°.

2. Für die Thermometer V, VI, VII, VIII war die Formel (A) ebenfalls anwendbar; die damit berechneten Werte zeigten meist unter 0·1° liegende Fehler, was in anbetracht der oft mehrere Grade betragenden Korrektion als befriedigend gelten kann.

3. Bei dem Thermometer Nr. IV, welches in den Dimensionen von den vorhergehenden stark abweicht, erwies sich die aus einigen Versuchen abgeleitete einkonstantige Formel:

$$f = 0{\cdot}000109\, nt$$

für Temperaturen über 100° als ausreichend.

Mit Hilfe aller oben angegebenen Korrektionen ergab sich endlich die berichtigte Temperatur T aus der Formel:

$$T = t + k + e + g + f,$$

in welcher bedeutet:

t den abgelesenen Thermometerstand,
k die Korrektion bezüglich des Kaliberfehlers,
$e = -E_t$ die Nullpunktskorrektion,
g die Gradwertkorrektion,
f die Korrektion für den herausragenden Faden, berechnet aus der Länge (n) desselben in Graden.

Die Berichtigung bezüglich der Teilungsfehler der Thermometerskale konnte als zu unerheblich weggelassen werden. Ebenso habe ich die Reduktion auf das Luft- oder Wasserstoffthermometer nicht in Anwendung gebracht.

---

[1]) Die Verschiedenheit der äussern Lufttemperatur konnte unberücksichtigt gelassen werden, da dieselbe bei Einschlussthermometern wenig zur Wirkung kommt, und für gleiche Erwärmungsverhältnisse sich stets nahezu eine gleiche Temperatur in der Umgebung des herausragenden Fadens einstellt. Dieser Einfluss ist daher in den obigen Konstanten inbegriffen.

[2]) Wie spätere Versuche ergeben haben, lässt sich noch genauer setzen:

$$f = 0{\cdot}000128\,(n - 10)\, t.$$

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass sämtliche Thermometerablesungen mittelst eines schwach vergrössernden Mikroskops vorgenommen wurden, welches sich an einem vertikalen Stativ auf- und niederschieben und durch eine Mikrometerschraube fein bewegen liess. Ein Horizontalfaden im Mikroskop, welchen man in die Mitte zwischen zwei Teilstrichen einstellte, erlaubte die Schätzung von $^1/_{20}{}^0$.

Die angewandten Thermometer wurden nun zunächst untereinander verglichen. Dies geschah bei Nr. I, II, III in einem Wasserbade, in welches die Instrumente ganz eintauchten, so dass die Fadenkorrektion wegfiel. Hierbei ergaben sich die in folgender Tabelle enthaltenen Zahlen:

	Thermometer Nr. I	Thermometer Nr. II	Thermometer Nr. III	Mittel	Mittlerer Fehler des Mittels	Mittlerer Fehler eines Instruments
Beob. t	10·170	10·225	10·110	10·168	±0·033	±0·058
k	−0·004	−0·057	−0·003			
e	−0·065	−0·062	+0·028			
g	+0·003	+0·005	−0·014			
Corr. T	10·104	10·111	10·121	10·112	±0·005	±0·009
Beob. t	19·900	19·920	19·800	19·873	±0·037	±0·064
k	−0·035	−0·069	−0·007			
e	−0·059	−0·057	+0·031			
g	+0·006	+0·009	−0·028			
Corr. T	19·812	19·803	19·796	19·804	±0·005	±0·008
Beob. t	34·940	34·855	34·795	34·863	±0·042	±0·073
k	−0·132	−0·043	−0·005			
e	−0·051	−0·049	+0·035			
g	+0·011	+0·016	−0·049			
Corr. T	34·768	34·779	34·776	34·774	±0·003	±0·006
Beob. t	51·975	51·730	51·775	51·827	±0·075	±0·130
k	−0·197	+0·044	+0·002			
e	−0·042	−0·040	+0·041			
g	+0·016	+0·023	−0·073			
Corr. T	51·752	51·757	51·745	51·751	±0·004	±0·006
Beob. t	74·720	74·450	74·480	74·550	±0·087	±0·148
k	−0·277	−0·031	−0·003			
e	−0·030	−0·028	+0·047			
g	+0·023	+0·034	−0·104			
Corr. T	74·436	74·425	74·420	74·427	±0·005	±0·008
Beob. t	90·350	90·230	90·300	90·293	±0·035	±0·060
k	−0·113	0·000	0·000			
e	−0·021	−0·020	+0·052			
g	+0·028	+0·041	−0·126			
Corr. T	90·244	90·251	90·226	90·240	±0·007	±0·013

Man sieht aus der Tabelle, dass der mittlere Fehler des Mittels aus den drei Thermometerständen, welcher bei den nicht korrigierten Temperaturen $\pm 0{\cdot}03°$ bis $0{\cdot}09°$ beträgt, durch die Anbringung der Korrektionen auf $\pm 0{\cdot}003°$ bis $0{\cdot}007°$, also auf $^1/_{10}$ des vorigen Wertes heruntergedrückt werden kann. Der mittlere Fehler eines Instruments beträgt nicht korrigiert durchschnittlich $\pm 0{\cdot}09°$, korrigiert $\pm 0{\cdot}008°$.

Zur Vergleichung der Thermometer Nr. IV, V, VI, VII und VIII wurden dieselben dicht nebeneinander in einen kupfernen Cylinder eingesenkt, welcher mit syrupdickem Glycerin gefüllt war und mittelst eines Gasofens erhitzt werden konnte. Durch Regulierung der Flamme hielt man die Temperatur auf einem bestimmten Punkte möglichst konstant und las sodann die fünf Thermometerstände der Reihe nach hin und her zehnmal ab, wobei am Ende der hierzu nötigen Zeit eine Änderung der Temperatur um höchstens $0{\cdot}4°$ eingetreten war. Schliesslich wurde für jedes Thermometer das Mittel aus den Ablesungen genommen. Die folgende Tabelle enthält das Resultat dieser Beobachtungen.

	Thermometer Nr.					Mittel	Mittlerer Fehler	
	IV	V	VI	VII	VIII		des Mittels	eines Instruments
Beob. t	125·25	125·15	125·15	125·00	124·80	125·07	±0·08	±0·18
k	−0·01	−0·14	+0·18	+0·17	−0·04			
e	+0·01	+0·16	+0·05	+0·02	+0·50			
g	−0·04	−0·06	−0·06	−0·15	+0·13			
	125·21	125·11	125·32	125·04	125·39			
(n)	(100)	(80)	(74)	(74)	(74)			
f	+1·36	+1·15	+1·05	+1·05	+1·05			
Korr. T	126·57	126·26	126·37	126·09	226·44	126·35	±0·08	±0·18
Beob. t	151·04	151·08	150·89	150·97	150·67	150·93	±0·07	±0·16
k	+0·13	−0·11	+0·33	+0·28	+0·03			
e	+0·02	+0·17	+0·06	+0·03	+0·51			
g	−0·05	−0·08	−0·08	−0·18	+0·15			
	151·14	151·06	151·20	151·10	151·36			
(n)	(127)	(107)	(103)	(101)	(103)			
f	+2·09	+1·92	+1·84	+1·80	+1·84			
Korr. T	153·23	152·98	153·04	152·90	153·20	153·07	±0·06	±0·14
Beob. t	175·88	176·28	175·91	176·08	175·71	175·97	±0·10	±0·22
k	+0·17	−0·27	+0·34	+0·19	+0·14			
e	+0·02	+0·18	+0·06	+0·04	+0·51			
g	−0·05	−0·09	−0·09	−0·21	+0·18			
	176·02	176·10	176·22	176·10	176·54			
(n)	(152)	(132)	(128)	(126)	(128)			
f	+2·92	+2·81	+2·72	+2·68	+2·72			
Korr. T	178·94	178·91	178·94	178·78	179·26	178·97	±0·08	±0·18

	Thermometer Nr. IV	V	VI	VII	VIII	Mittel	Mittlerer Fehler des Mittels	Fehler eines Instruments
Beob. t	177·07	177·40	177·04	177·19	176·63	177·06	± 0·13	± 0·28
k	+ 0·17	— 0·27	+ 0·34	+ 0·19	+ 0·14			
e	+ 0·02	+ 0·18	+ 0·07	+ 0·04	+ 0·51			
g	— 0·05	— 0·09	— 0·09	— 0·21	+ 0·18			
	177·20	177·22	177·36	177·21	177·46			
(n)	(156)	(136)	(132)	(130)	(132)			
f	+ 3·01	+ 2·93	+ 2·84	+ 2·78	+ 2·84			
Korr. T	180·21	180·15	180·20	179·99	180·30	180·17	± 0·05	± 0·11
Beob, t	202·03	202·18	202·10	202·30	201·17	201·96	± 0·20	± 0·45
k	+ 0·27	0·00	+ 0·36	+ 0·16	+ 0·49			
e	+ 0·03	+ 0·19	+ 0·07	+ 0·06	+ 0·51			
g	— 0·06	— 0·10	— 0·10	— 0·24	+ 0·20			
	202·27	202·27	202·43	202·28	202·37			
(n)	(179)	(159)	(155)	(153)	(155)			
f	+ 3·94	+ 3·95	+ 3·85	+ 3·78	+ 3·85			
Korr. T	206·21	206·22	206·28	206·06	206·22	206·20	± 0·04	± 0·08
Beob. t	225·36	225·14	224·61	224·93	223·79	224·77	± 0·27	± 0·61
k	+ 0·19	+ 0·56	+ 1·10	+ 1·08	+ 1·26			
e	+ 0·03	+ 0·19	+ 0·07	+ 0·07	+ 0·51			
g	— 0·07	— 0·11	— 0·11	— 0·27	+ 0·23			
	225·51	225·78	225·67	225·81	225·79			
(n)	(206)	(186)	(182)	(180)	(182)			
f	+ 5·06	+ 5·21	+ 5·09	+ 5·03	+ 5·09			
Korr. T	230·57	230·99	230·76	230·84	230·88	230·81	± 0·07	± 0·16
Beob. t	—	250·63	250·69	250·19	249·38	250·22	± 0·30	± 0·60
k	—	+ 1·33	+ 1·84	+ 2·13	+ 1·99			
e	—	+ 0·20	+ 0·08	+ 0·10	+ 0·52			
g	—	— 0·13	— 0·13	— 0·30	+ 0·25			
	—	252·03	252·48	252·12	252·14			
(n)	—	(208)	(204)	(202)	(204)			
f	—	+ 6·54	+ 6·41	+ 6·34	+ 6·41			
Korr. T	—	258·57	258·89	258·46	258·55	258·62	± 0·09	± 0·14
Beob. t	—	276·25	276·25	275·85	274·93	275·82	± 0·30	± 0·62
k	—	+ 2·11	+ 2·82	+ 3·00	+ 2·72			
e	—	+ 0·20	+ 0·08	+ 0·10	+ 0·52			
g	—	— 0·14	— 0·14	— 0·33	+ 0·28			
	—	278·42	279·01	278·62	278·45			
(n)	—	(234)	(230)	(228)	(230)			
f	—	+ 8·17	+ 8·04	+ 7·94	+ 8·03			
Korr. T	—	286·59	287·05	286·56	286·48	286·67	± 0·13	± 0·26

Es zeigt sich sonach, dass unter den gegebenen Verhältnissen 1. die Korrektion bezüglich des herausragenden Quecksilberfadens alle übrigen

weit übertrifft und 2. der mittlere Fehler eines Instrumentes nicht korrigiert unter 200° durchschnittlich zu $\pm 0{\cdot}2°$, über 200° zu $\pm 0{\cdot}6°$ gesetzt werden kann, wogegen derselbe nach Anbringung der Korrektionen durchweg bloss $\pm 0{\cdot}15°$ beträgt.

Angewandte Methoden der Schmelzpunktsbestimmung.

Von den verschiedenen bekannten Verfahrungsweisen sind folgende der Prüfung unterworfen worden:

1. Schmelzen und Erstarrenlassen grösserer Mengen Substanz mit direkt in dieselbe eingetauchtem Thermometer.

2. Erhitzen der Substanz in Kapillarröhrchen verschiedener Form, auch Piccardschen Röhrchen,[1]) mittelst Flüssigkeits- oder Luftbädern.

3. Erwärmen eines mit der Substanz überzogenen Platindrahtes in einem Quecksilberbade, bis durch Abschmelzen Kontakt der Metalle entsteht und dadurch ein elektrischer Strom geschlossen wird, der eine Klingel zum Ertönen bringt. — Methode von J. Löwe[2]) mit ihren Abänderungen.[3])

I. Anethol.

Kühlt man Anethol, welches durch Erwärmen über 22° geschmolzen worden ist, auf 17° bis 18° ab, und bewirkt sodann die Erstarrung durch Einwerfen von etwas fester Substanz, so entsteht bei anhaltendem Umrühren eine breiartige Masse, welche zu ungefähr gleichen Teilen aus klein krystallisierter und aus flüssiger Verbindung besteht. Das eingesenkte Thermometer steigt erst langsam und bleibt dann bei einem bestimmten Punkte stehen, welcher sich lange Zeit vollkommen konstant erhält, gleichgültig, ob die äussere Temperatur höher oder niedriger liegt. Dies Verhalten liess erwarten, dass man die Schmelz- oder Erstarrungstemperatur des Anethols zur Ermittelung eines fixen Punktes am Thermometer werde benutzen können, sowie zur Herstellung eines Bades von bestimmtem und konstantem Wärmegrad. Jedoch hat sich diese Hoffnung nicht erfüllt, indem die Erfahrung gemacht wurde, dass bei ein und dem-

---

[1]) J. Piccard: Ber. d. d. chem. Ges. 8, 687.

[2]) J. Löwe: Dinglers Pol. J. 201, 250. — Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Ch. 11, 211.

[3]) C. H. Wolff: Fres. Zeitschr. 15, 472. — Krüss, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 4, 33.

Eine Vergleichung verschiedener Methoden mit kleineren Mengen Substanz hat C. Reinhardt (Fres. Zeitschr. 25, 11) angestellt.

selben Präparate die Umwandlungstemperatur nach häufig wiederholtem Schmelzen und Erstarrenlassen allmählich immer mehr sinkt. Dies tritt ferner besonders ein, wenn die Substanz längere Zeit, d. h. mehrere Tage, im flüssigen Zustande erhalten wird. Die Ursache hiervon habe ich nicht auffinden können, eine chemische Veränderung der Substanz dürfte kaum anzunehmen sein.

Zur Darstellung des Anethols wurden 2 kg russisches Kümmelöl durch Abkühlen zum Erstarren gebracht und die feste Masse in kleinen Portionen zwischen Filtrierpapier dem Drucke einer Schraubenpresse wiederholt ausgesetzt. Nach dem ersten Pressen war der Schmelzpunkt des Präparates 20·4°, nach dem zweiten und ebenso dritten 21·6°. Die Ausbeute betrug schliesslich 1200 g.

Folgender Versuch zeigt die lange Zeitdauer der eintretenden konstanten Temperatur: 650 g Anethol wurden in ein cylindrisches Glasgefäss mit weiter Öffnung gebracht und letztere mittelst eines Korkes geschlossen, durch welchen zwei Thermometer, sowie die Stange eines ringförmig gestalteten Rührers aus Holz ging. Nachdem der breiartige Zustand hergestellt worden war, setzte man das Gefäss in einen dick mit Watte ausgefütterten Pappcylinder und liess von Zeit zu Zeit den Rührer auf und nieder gehen. Die äussere Temperatur betrug während der ganzen Dauer der Beobachtungen 17·5°.

Zeit	Direkte Ablesung Thermometer Nr.		Korrigierte Temperatur Thermometer Nr.	
	I	II	I	II
12h00′	20·90	—	20·81	—
5	21·30	—	21·21	—
10	21·50	21·53	21·413	21·415
30	21·70	21·70	21·613	21·585
40	21·71	21·72	21·623	21·605
50	21·73	21·74	21·643	21·625
1 00	21·74	21·76	21·653	21·645
30	21·745	21·76	21·658	21·645
2 00	21·74	21·765	21·653	21·650
30	21·745	21·76	21·658	21·645
3 00	21·745	21·76	21·658	21·645
30	21·745	21·755	21·658	21·640
4 00	21·74	21·75	21·653	21·635
30	21·735	21·76	21·648	21·645
5 00	21·74	21·755	21·653	21·640
k	−0·036	−0·069	21·655	21·643
e	−0·058	−0·056	±0·0035	±0·0043
g	−0·007	+0·010		
			Mittlerer Fehler einer Beobachtung	

Man sieht, dass nach Verlauf einer Stunde die konstante Temperatur eingetreten war und dieselbe von 1 bis 5 Uhr, wo der Versuch unterbrochen werden musste, um nicht mehr als $^1/_{100}{}^0$ schwankte. Den nächsten Vormittag, nach Verlauf von 18 Stunden, betrug der Stand des Thermometers I noch 20·88°, während die Aussentemperatur auf 15° gesunken war.

Bei einem zweiten Versuch wurden drei in Hundertstelgrade geteilte Thermometer benutzt, welche die von E. Beckmann (diese Zeitschr. **2**, 639, 644) angegebene Form besassen. Es zeigte sich, dass, nachdem die konstante Temperatur eingetreten war, dieselbe während $8^1/_2$ Stunden nur eine Änderung um 0·01° bis 0·03° erkennen liess.

Wendet man nicht so grosse Mengen Anethol an, wie bei den obigen Versuchen, sondern benutzt kleine Gefässe mit bloss 100 g Substanz, so lässt sich doch der konstante Thermometerstand mehrere Stunden lang erhalten. In diesem Falle ist es jedoch zweckmässig, nur wenig zu rühren, indem sonst bei stark abweichender Lufttemperatur die von aussen zugeleitete Wärme nicht sofort verschwindet.

Bei wiederholter Ausführung des Versuchs wurde nun aber, wie schon bemerkt, die Beobachtung gemacht, dass die Schmelztemperatur des benutzten Anethols sich nicht gänzlich auf dem gleichen Punkte erhielt, sondern eine allmähliche kleine Abnahme zeigte. So hatten sich zu verschiedenen Zeiten folgende konstante Thermometerstände (korrigiert) ergeben:

11. Januar	1889:	$T = 21·65°$
22. „	„	21·58°
23. „	„	21·56°
25. „	„	21·56°
14. Februar	„	21·53°
16. „	„	21·51°
29. März	„	21·43°

Vom 30. März an wurde das Gefäss mit dem Anethol, da letzteres über Nacht im ungeheizten Zimmer stets zu einer harten Masse erstarrte und das Schmelzen jedesmal längere Zeit in Anspruch nahm, in einen cylindrischen, mit Sand gefüllten Behälter gesetzt, dessen Temperatur man mittelst einer kleinen Flamme fortwährend zwischen 22° und etwa 26° hielt, so dass das Anethol flüssig blieb. Als nach Verlauf von 16 Tagen wiederum der Erstarrungspunkt bestimmt wurde, zeigte sich, dass derselbe bloss 20·27° betrug, also gegen denjenigen vom 29. März eine Abnahme um 1·16° stattgefunden hatte. Es tritt somit, wenn die Substanz

längere Zeit im geschmolzenen Zustande erhalten wird, entschieden eine Veränderung derselben ein. Um zu prüfen, ob diese etwa durch stärkere Erhitzung beschleunigt wird, erwärmte man sodann 100 g Anethol vom Schmelzpunkt 20·27° in einem zugeschmolzenen Rohr vier Stunden lang auf 100°; die Masse besass nachher die Erstarrungstemperatur 20·07°, welche gegen die frühere bloss um 0·2° niedriger ist. Es scheint demnach, dass auf die Veränderung des Anethols weniger die Höhe der Erhitzung, als vielmehr die Dauer des Erhaltens im flüssigen Zustande von Einfluss ist. — Lässt man übrigens die veränderte Substanz gefrieren und presst die Masse zwischen Papier, so kann wieder ein erheblicher Teil Anethol von hohem Schmelzpunkte (21·60° bis 21·65°) gewonnen werden.

Infolge dieser Erfahrungen ist leider das Anethol nicht geeignet, um eine bestimmte Temperatur regelmässig wieder zu erzeugen. Handelt es sich aber darum, einen zwischen 20° und 22° liegenden Wärmegrade mehrere Stunden lang vollkommen konstant zu erhalten, so wird in solchen Fällen, wie z. B. bei der Vergleichung von Thermometern mit einem Normalinstrumente, die Substanz Anwendung finden können.

Versuche, den Schmelzpunkt nach anderen Methoden zu bestimmen, habe ich bei Anethol nicht angestellt.

Naphtalin.

Das angewandte grosskrystallisierte und vollständig reine Präparat verdanke ich der Gefälligkeit des Herrn Dr. G. Krämer in Berlin.

I.

Versuche mit grossen Mengen Substanz.

a) Bestimmung des Schmelzpunktes.

Versuch 1. In 400 g geschmolzenes und auf 82° erwärmtes Naphtalin wurden 400 g gepulvertes eingerührt, und der die Masse enthaltende Blechcylinder in ein Wasserbad gesetzt, dessen Temperatur zwischen 80° und 81° schwankte. Das Thermometer im Naphtalin zeigte anfangs 79·55°, blieb sodann über eine Stunde konstant bei 79·62° und stieg zuletzt höher. — Therm. Nr. III. $t = 79{\cdot}62$, $k = -0{\cdot}002$, $e = +0{\cdot}074$, $g = -0{\cdot}111$, $(n = 54)f = +0{\cdot}459$. — $\boldsymbol{T = 80{\cdot}04}$.

Versuch 2. 20 g gepulvertes Naphtalin wurden in einem 30 mm weiten Reagierrohr im Wasserbade (Becherglas) von 80° bis 81° erwärmt und mit einem unten ringförmig gebogenen dünnen Glasstabe häufig umgerührt. Die schmelzende Masse zeigte während acht Minuten konstant

die Temperatur 79·60°; letztere stieg erst höher, als beinahe 80% der Masse flüssig geworden war. — Therm. Nr. II. $t = 79{\cdot}60$, $k = -0{\cdot}022$, $e = -0{\cdot}035$, $g = +0{\cdot}036$, $(n = 60)\, f = +0{\cdot}521$. — $\boldsymbol{T = 80{\cdot}10}$.

b) Beobachtung des Erstarrungspunktes.

Versuch 1. 1000 g Substanz wurden in einem Glaskolben geschmolzen, letzterer sodann mit Watte umhüllt und in freier Luft abkühlen gelassen. Das eingesenkte Thermometer zeigte beim Beginn des Erstarrens 79·50°, blieb dann 30 Minuten lang konstant bei 79·47° und sank nachher rasch. — Therm. Nr. III. $t = 79{\cdot}47$, $k = -0{\cdot}002$, $e = +0{\cdot}074$, $g = -0{\cdot}111$, $(n = 60)\, f = +0{\cdot}625$. — $\boldsymbol{T = 80{\cdot}06}$.

Versuch 2. 800 g geschmolzenes Naphtalin in einem bedeckten Blechcylinder im Wattetopf langsam abkühlen gelassen. Thermometer während 50 Minuten konstant bei 79·60°, wobei der Rührer sich noch bewegen liess. — Therm. Nr. III. $t = 79{\cdot}60$, $k = -0{\cdot}002$, $e = +0{\cdot}074$, $g = -0{\cdot}111$, $(n = 55)\, f = +0{\cdot}469$. — $\boldsymbol{T = 80{\cdot}03}$.

Versuch 3. Ausgeführt wie Versuch 2, aber mit drei eingesenkten Thermometern.

Therm. Nr.	I	II	III	
t	79·65	79·42	79·51	
k	−0·241	−0·022	−0·002	
e	−0·027	−0·026	+0·049	
g	+0·025	+0·036	+0·111	
(n)	(65)	(70)	(58)	
f	+0·574	+0·624	+0·500	Mittel
$T =$	**79·98**	**80·03**	**79·95**	**79·99**

Versuch 4. 100 g geschmolzenes Naphtalin in einer Glasflasche ohne Rührer im Wattetopf abkühlen gelassen. Die Temperatur hielt sich während des Sinkens 15 Minuten lang bei 79·45° bis 79·44°. — Therm. Nr. III. $t = 79{\cdot}445$, $k = -0{\cdot}002$, $e = +0{\cdot}074$, $g = -0{\cdot}111$, $(n = 70)$ $f = +0{\cdot}624$. — $\boldsymbol{T = 80{\cdot}03}$.

Versuch 5. Während des Erkaltens von 20 g im Reagensrohr geschmolzenen Naphtalins in einem Wasserbade von konstant 78° begann die Erstarrung bei 79·56° (Therm. Nr. III), aber innerhalb acht Minuten war die Temperatur schon bis 79·44° gesunken, und daher kein konstanter Punkt notierbar.

Im Mittel ergiebt sich der Schmelz- oder Erstarrungspunkt des angewandten Naphtalins aus allen obigen Versuchen zu:

$$80{\cdot}028° \pm 0{\cdot}016°.$$

II.

Bestimmungen unter Anwendung kleiner Mengen Substanz.

A. Mit Kapillarröhrchen.

a) Unten geschlossene Röhrchen, in welche einige Fragmente Substanz gebracht wurden. Erwärmen des neben dem Quecksilbergefäss des Thermometers befestigten Röhrchens in einem mit Wasser gefüllten Becherglase unter stetigem Umrühren bis zum Beginn der Schmelzung.

1. Röhrchendurchmesser etwa 0·8 mm. Erwärmung so reguliert, dass von 77° an das Thermometer während einer halben Minute um 1° stieg.

Versuch 1. $t = 80{\cdot}15$
„ 2. $t = 80{\cdot}20$
„ 3. $t = 80{\cdot}40$

Therm. Nr. 1, $k = -0{\cdot}236$, $e = -0{\cdot}027$, $g = +0{\cdot}025$, $(n = 68)\, f = +0{\cdot}608$.

Mittel $t = 80{\cdot}25$. $\boldsymbol{T = 80{\cdot}62}$.

Als Erstarrungstemperatur der im Röhrchen entstandenen Flüssigkeitssäule wurde beobachtet bei Versuch:

1) 69°. 2) 51·8°. 3) 57°.

Es kann also eine sehr bedeutende Unterkältung stattfinden, ehe die Substanz fest wird.

2. Röhrchendurchmesser etwa 1·5 mm. Leitung der Erhitzung wie bei vorhergehenden Versuchen.

Versuch 1. $t = 79{\cdot}1$
„ 2. $t = 79{\cdot}8$
„ 3. $t = 79{\cdot}5$
„ 4. $t = 79{\cdot}9$
„ 5. $t = 79{\cdot}2$

Therm. Nr. I, $k = -0{\cdot}241$, $e = -0{\cdot}027$, $g = +0{\cdot}025$, $(n = 66)\, f = +0{\cdot}583$.

Mittel $t = 79{\cdot}50$. $\boldsymbol{T = 79{\cdot}84}$.

Erstarrungstemperatur bei Versuch 1. = 71°.

In dem weiteren Röhrchen wurde also stets ein etwas niedrigerer Schmelzpunkt erhalten als in dem engeren.

3. Röhrchendurchmesser 3 mm. — Thermometer wieder in einer halben Minute um 1° steigend.

Versuch 1. $t = 80{\cdot}20$
„ 2. $t = 80{\cdot}20$

Therm. Nr. 1, $k = -0{\cdot}236$, $e = -0{\cdot}027$, $g = +0{\cdot}025$, $(n = 64)\, f = +0{\cdot}566$.

Mittel $t = 80{\cdot}20$. $\boldsymbol{T = 80{\cdot}53}$.

Die Ursache, weshalb hier trotz der noch grösseren Röhrenweite wieder ein höherer Schmelzpunkt gefunden wurde, dürfte daher rühren,

dass die Übertragung der Wärme auf die locker im Röhrchen sitzenden Substanzsplitter weniger durch die Glaswandung, als vielmehr durch die Luftschicht vor sich ging, was eine Verzögerung der Schmelzung bewirken kann.

b) Offene Kapillarröhrchen, in deren unteres Ende eine etwa 10 mm hohe Schicht der vorher geschmolzenen Substanz aufgesogen war. Erwärmen des neben dem Thermometer befestigten Röhrchens, bis Aufsteigen der Säule erfolgt.

1. Durchmesser der Röhrchen etwa 0·6 mm. Thermometer in dreiviertel Minuten um 1° steigend.

Versuch 1. $t = 80{\cdot}00$ | Therm. Nr. I, $k = -0{\cdot}238$, $e = -0{\cdot}027$,
„ 2. $t = 80{\cdot}20$ | $g = +0{\cdot}025$, $(n = 70)\, f = +0{\cdot}629$.
Mittel $t = 80{\cdot}10$. $\boldsymbol{T = 80{\cdot}49}$.

2. Röhrchendurchmesser 1 mm. Erhitzung wie vorhin.

Versuch 1. $t = 79{\cdot}25$ | Therm. Nr. I, $k = -0{\cdot}241$, $e = -0{\cdot}027$,
„ 2. $t = 79{\cdot}64$ | $g = +0{\cdot}025$, $(n = 70)\, f = +0{\cdot}624$.
Mittel $t = 79{\cdot}445$. $\boldsymbol{T = 79{\cdot}83}$.

Auch hier ergab sich im engeren Röhrchen ein höherer Schmelzpunkt als im weiteren.

c) Piccardsche Röhrchen. Die in der Kapillare befindliche Naphtalinsäule war durch einen Quecksilbertropfen vom Luftraum abgetrennt.

1. Mit enger Kapillare, Durchmesser etwa 0·4 mm.

Versuch 1. $t = 79{\cdot}85$ | Therm. Nr. II, $k = -0{\cdot}021$,
„ 2. $t = 79{\cdot}90$ | $e = -0{\cdot}025$, $g = +0{\cdot}036$,
„ 3. $t = 79{\cdot}80$ | $(n = 73)\, f = +0{\cdot}659$.
Mittel $t = 79{\cdot}85$. $\boldsymbol{T = 80{\cdot}50}$.

2. Mit weiter Kapillare, Durchmesser etwa 1·5 mm.

Versuch 1. $t = 79{\cdot}60$ | Therm. Nr. II, $k = -0{\cdot}022$,
„ 2. $t = 79{\cdot}45$ | $e = -0{\cdot}025$, $g = +0{\cdot}036$,
„ 3. $t = 79{\cdot}50$ | $(n = 71{\cdot}5)\, f = +0{\cdot}588$.
Mittel $t = 79{\cdot}52$. $\boldsymbol{T = 80{\cdot}10}$.

Man sieht, dass die mit den Piccardschen Röhrchen unter gleichen Bedingungen angestellten Versuche sehr übereinstimmend ausfielen, aber auch bei dieser Methode trat ein Einfluss der Kapillarenweite in dem früher bemerkten Sinne auf.

Im allgemeinen sind dem Obigen zufolge die mit den verschiedenen Kapillarröhren erhaltenen Resultate wenig befriedigend. Die gefundenen Schmelzpunkte, nämlich:

1. mit engen Röhrchen: 80·62, 80·49, 80·50;
2. mit weiten Röhrchen: 79·84, 79·83, 80·10,

weichen von dem richtigen Werte 80·03 in fast allen Fällen erheblich ab und es kann, wie ersichtlich, dieses Verfahren auch bei sorgfältiger Ausführung leicht Fehler bis zu einem halben Grade geben. Dass dieselben bei eiliger Vornahme der Versuche, d. h. zu rascher Temperatursteigerung, noch viel grösser werden können, ist selbstverständlich.

B. Mittelst des elektrischen Apparates.

a) Ein in ein enges Glasröhrchen eingeschmolzener pferdehaardicker Platindraht ragte am Ende 3 mm hervor und wurde hier mit Naphtalin überzogen. Diese Spitze tauchte man nebst einem blanken Drahte und dem Thermometer in Quecksilber, welches in einem 30 mm weiten Reagensrohr befindlich war. Langsame Erhitzung des letzteren im Wasserbade unter stetigem Umrühren bis zum Ertönen der elektrischen Klingel.

Versuch 1.	$t = 79{\cdot}70$	
„ 2.	$t = 79{\cdot}72$	Therm, Nr. I.
„ 3.	$t = 79{\cdot}58$	$k = -0{\cdot}240,$
„ 4.	$t = 79{\cdot}75$	$e = -0{\cdot}027,$
„ 5.	$t = 79{\cdot}70$	$g = +0{\cdot}025,$
„ 6.	$t = 79{\cdot}90$	$(n = 60)\, f = +0{\cdot}521.$
„ 7.	$t = 79{\cdot}78$	
Mittel	$t = 79{\cdot}73.$	$\boldsymbol{T = 80{\cdot}01.}$

b) U-förmig gebogener Platindraht (Verfahren von C. H. Wolff[1]). Apparat im übrigen wie vorhin.

Versuch 1.	dünner Überzug	$t = 79{\cdot}8$	79·80	$\boldsymbol{T = 80{\cdot}37}$	$k = -0{\cdot}238,$
„ 2.	„ „	$t = 80{\cdot}0$			$e = -0{\cdot}027,$
„ 3.	dicker Überzug	$t = 80{\cdot}4$	80·45	$\boldsymbol{T = 80{\cdot}92}$	$g = +0{\cdot}025,$
„ 4.	„ „	$t = 80{\cdot}5$			$(n = 78)$
					$f = +0{\cdot}713.$

Ein dicker Überzug von Naphtalin verzögert hiernach das Eintreten des elektrischen Kontakts.

c) Eine 10 mm weite und 1 dm lange Glasröhre wurde am Ende zu einer kurzen cylindrischen Spitze ausgezogen und letztere mit einer Säule

[1]) C. H. Wolff: Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 15, 472.

geschmolzener Substanz gefüllt. Nach dem Erstarren goss man in die Röhre eine Schicht Quecksilber und senkte die Spitze in ein ebenfalls Quecksilber enthaltendes weites Reagierrohr. Nachdem durch Eintauchen von Drähten in beide Gefässe elektrische Verbindung mit Batterie und Klingel hergestellt worden war, wurde der Apparat im Wasserbade erhitzt, bis die Quecksilbersäule in der engeren Röhre das schmelzende Naphtalin herausdrückte und Kontakt beider Quecksilbermassen eintrat, d. h. die Klingel ertönte. Das Thermometer (Nr. I) befand sich in der inneren Röhre dicht über der Substanz.

	I	II
Höhe der Naphtalinsäule	5 mm	3 mm
Durchmesser der Spitze	2 „	2 „
Höhe der drückenden Quecksilbersäule	9 „	15 „

	I	II
Versuch 1.	$t =$ 81·0	$t =$ 80·05
„ 2.	$t =$ 82·2	$t =$ 79·85
„ 3.	$t =$ 81·4	$t =$ 79·80
Mittel	$t =$ 81·53	$t =$ 79·90
	$k =$ − 0·224	− 0·238
	$e =$ − 0·027	− 0·027
	$g =$ + 0·025	+ 0·025
$(n = 80)$	$f =$ + 0·746	+ 0·731
	$T =$ **82·05**	**80·39**

Im allgemeinen haben sich hiernach mittelst der elektrischen Apparate Schmelzpunkte ergeben, welche wenig untereinander übereinstimmen und meist erheblich höher als der wahre Wert (80·03) sind.

II. Mannit.

Zu den Bestimmungen diente ein aus der Fabrik von C. F. Kahlbaum bezogenes klein krystallisiertes Präparat.

I.

Versuche mit grossen Mengen Substanz.

a) 620 g Mannit wurden in einem kupfernen Cylinder von 10 cm Durchmesser und 18 cm Höhe, welcher in einen Gasofen eingesetzt war, vollkommen in Fluss gebracht, wobei man die Temperatur nie über 170° steigen liess. Der Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden, weil die teilweise noch feste Masse sich zu Klumpen ballte und mit dem Rührer

nicht zerteilbar war. Der Cylinder wurde mittelst einer Korkplatte geschlossen, durch welche fünf Thermometer führten, und sodann in einen mit Glaswolle ausgefütterten Behälter gesetzt, worin langsame Abkühlung erfolgte. Der im Gefäss befindliche Rührer liess sich nur kurze Zeit bewegen, da an der Wandung bald eine erstarrte Schicht entstand.

Zeit	Thermometer Nr. IV	V	VI	VIII	VII
$2^h00'$	165·9	166·3	166·0	165·9	165·2
10	164·4	164·9	164·8	164·6	164·0
20	163·3	164·4	164·4	164·3	163·05
30	163·5	164·3	164·4	164·3	162·3
40	163·4	164·4	164·5	164·15	161·3
50	163·5	164·4	164·5	164·25	160·2
3 00	163·2	164·45	164·5	164·3	157·7
10	163·0	164·5	164·4	164·3	155·5
15	162·3	164·55	164·2	164·35	152·5
20	161·9	164·5	163·9	164·3	151·0
25	160·9	164·4	163·1	164·1	149·3
30	160·2	164·3	162·5	163·9	147·5
35	159·1	164·1	161·6	163·5	144·5
40	153·3	163·5	160·6	163·2	142·0
$t=$	163·88	164·42	164·41	164·28	—
$k=$	+ 0·16	− 0·19	+ 0·33	+ 0·08	—
$e=$	0·00	+ 0·30	+ 0·10	+ 0·30	—
$g=$	− 0·05	− 0·08	− 0·08	+ 0·16	—
$(n)=$	(110)	(50)	(50)	(50)	—
$f=$	+ 2·15	+ 0·86	+ 0·86	+ 0·86	
$T=$	166·14	165·31	165·62	165·68	

Die Klammern umfassen diejenigen Zahlen, innerhalb deren die Temperatur als konstant angesehen werden konnte und welche zur Bildung des Mittels t verwandt wurden. Man sieht, dass die Zeitdauer dieses Zustandes 40 bis 70 Minuten betrug. Der etwas abweichende Gang der fünf Thermometer rührt offenbar davon her, dass die Masse in den verschiedenen Teilen des Gefässes ungleichförmig erkaltete. Was das Thermometer Nr. VII betrifft, so war dieses absichtlich nahe an die Wandung gerückt worden und zeigte demzufolge ein rascheres Sinken.

Als Erstarrungspunkt des Mannits ergiebt sich aus den obigen vier Zahlen im Mittel:

$$T = 165{\cdot}69 \pm 0{\cdot}08.$$

Bei einem zweiten Versuche wurden die Thermometer nicht unmittelbar in die geschmolzene Masse tauchen gelassen, sondern es gingen durch den Deckel des Cylinders dünnwandige, unten geschlossene Glasröhren, in

welchen etwas Quecksilber befindlich war und die zur Aufnahme der Thermometer dienten. Hierbei zeigte sich, dass diese Röhren doch erheblich Wärme ableiteten, denn die beobachtete Erstarrungstemperatur fiel um 2° niedriger aus, als bei dem obigen Verfahren.

b) Erhitzen von 20 g Mannit in einem mit Rührer versehenen weiten Reagensrohre im Glycerinbade.

1. Steigende Temperatur.

Zeit $1^h\,00'$	$t = 162{\cdot}5$	
2	163·4	Beginn des Schmelzens,
3	(163·8	
4	164·0)	Masse teils flüssig, teils
5	(163·7	fest,
6	163·8)	
8	164·3	grösstenteils geschmolzen,
10	164·5	alles flüssig.

Als Schmelzpunkt kann die zwischen $1^h\,3'$ und $6'$ beobachtete Temperatur genommen werden, deren Mittel ist $t = 163{\cdot}83$. — Therm. Nr. IV. $k = +0{\cdot}16$, $e = +0{\cdot}02$, $g = -0{\cdot}05$, $(n = 99)\, f = +1{\cdot}77$, sonach $\boldsymbol{T = 165{\cdot}73}$.

2. Sinkende Temperatur.

Zeit $1^h\,15'$	$t = 164{\cdot}3$	
17	(163·8	Beginn der Erstarrung,
18	163·65)	
19	(163·8	
20	163·7)	
21	163·3	Rührer nicht mehr bewegbar.
23	163·0	

Nimmt man als Erstarrungspunkt die eingeklammerten Zahlen, so ist $t = 163{\cdot}74$, und mit gleichen Korrektionen wie oben wird: $\boldsymbol{T = 165{\cdot}64}$.

II.

Versuche mit kleinen Mengen Substanz.

a) Unten geschlossene Kapillarröhrchen von 1 mm bis 1·5 mm Durchmesser. Erhitzen im Glycerinbade.

Versuch 1.	$t = 164{\cdot}0$	Therm. Nr. IV, $k = +0{\cdot}16$,
„ 2.	165·0	$e = -0{\cdot}08$, $g = -0{\cdot}05$,
„ 3.	164·4	$(n = 170)\, f = +3{\cdot}04$.
Mittel	$t = 164{\cdot}47$.	$\boldsymbol{T = 167{\cdot}54}$.

Der Schmelzpunkt wurde also um 2° zu hoch gefunden.

b) Elektrische Methode.

1. Platindraht aus der Glasröhre 1 mm hervorragend und mit einem Knöpfchen der Substanz überzogen. Erhitzen des Quecksilbergefässes im Glycerinbade.

Versuch 1.	$t = 164{\cdot}4$	Therm. Nr. IV, $k = +0{\cdot}16$,	
„ 1.	163·6	$e = -0{\cdot}08$, $g = -0{\cdot}05$,	
„ 3.	164·1	$(n = 160)\ f = +2{\cdot}86$.	
„ 4.	164·0		
Mittel	$t = 164{\cdot}03$.	$T = \mathbf{166{\cdot}92}$,	

somit um 1·2° zu hoch.

2. Gebogener Platindrat nach Wolff.

Versuch 1.	$t = 164{\cdot}0$	Therm. Nr. IV.
„ 2.	164·3	Korrektionen wie oben.
Mittel	$t = 164{\cdot}15$.	$T = \mathbf{167{\cdot}04}$.

3. Der Apparat hatte folgende Einrichtung: Zwei isoliert in eine Glasröhre eingeschmolzene dünne Platindrähte ragten am Ende in einem Abstand von 2 mm und der Länge von 20 mm hervor. Zwischen diesen beiden parallelen Spitzen wurde ein Tropfen Substanz gebracht und nach dem Erstarren die Röhre in einen Kork geschoben, durch welchen gleichzeitig das Thermometer sowie ein Glasstab ging, der unten ein kleines Gefäss mit Quecksilber trug. In letzteres tauchten die Platindrähte und das Thermometerreservoir. Die ganze Vorrichtung senkte man in eine unten geschlossene, 450 mm lange und 30 mm weite Glasröhre, welche wiederum in einer noch weiteren am Ende geschlossenen Röhre befindlich war. Das Ganze war endlich umhüllt von einem beiderseitig offenen hohen Glascylinder, in welchem der heisse Luftstrom einer darunter befindlichen Lampe emporstieg. Der Zweck dieser Luftbad-Vorrichtung war, das Thermometer seiner ganzen Länge nach zu erhitzen und so die Korrektion für den herausragenden Faden zu umgehen. Es zeigte sich aber, dass die Temperatur im oberen Teile des innersten Cylinders bis zu 40° niedriger sein konnte, als am unteren Ende, so dass eine Fadenkorrektion doch noch angebracht werden musste. Hierfür war der gänzlich anderen Verhältnisse wegen die bis jetzt gebrauchte Formel (A) nicht anwendbar, und ich habe daher zu der von Thorpe[1]) aus früheren Beobachtungen von mir[2]) abgeleiteten Formel $f = 0{\cdot}000143 \,.\, n\,(t - t_1)$ gegriffen, wozu die in

[1]) Journ. of the Chem. Soc. **37**, 160.

[2]) Lieb. Ann. Suppl. **6**, 143.

der Mitte des Quecksilberfadens herrschende Temperatur t_1 mittelst eines Hilfsthermometers zu bestimmen war.

Versuch 1.	$t = 164{\cdot}9$	Therm. Nr. V.	$k = -0{\cdot}21$,
„ 2.	$165{\cdot}4$		$e = +0{\cdot}18$, $g = -0{\cdot}08$,
„ 3.	$165{\cdot}0$		$(n = 175, t_1 = 130) f = +0{\cdot}88$.
„ 4.	$165{\cdot}0$		
„ 5.	$164{\cdot}7$		
Mittel	$t = 165{\cdot}00$.		$T = \mathbf{165{\cdot}77}$.

Es wurde somit eine dem richtigen Schmelzpunkt des Mannits sehr nahestehende Zahl erhalten.

III. Anthracen.

Das angewandte käufliche Präparat enthielt möglicherweise noch eine kleine Menge Kohlenwasserstoffe von niedrigerem Schmelzpunkt.

I.

Versuche mit grossen Mengen Substanz.

18 g pulverförmiges Anthracen wurden in ein 30 mm weites und 175 mm langes Reagensrohr gebracht und letzteres in ein solches von 40 mm Durchmesser eingesetzt. Das Ganze umgab man mit einem beiderseitig offenen Glascylinder, unter welchem eine Lampe mit ringförmigem Brenner sich befand. Die innerste Röhre war durch einen Kork geschlossen, durch den das Thermometer und ein Rührer ging. Letzterer wurde mit der Hand in Bewegung gesetzt, sowie beim Erhitzen dieses Luftbades das Schmelzen begann.

1. Steigende Temperatur.

Zeit $3^h 10'$	$t = 195{\cdot}0$	
11	$196{\cdot}0$	Beginn des Schmelzens,
12	$196{\cdot}1$	
13	$196{\cdot}0$	
14	$196{\cdot}2$	
15	$196{\cdot}1$	
16	$196{\cdot}4$	grösstenteils geschmolzen,
17	$197{\cdot}0$	alles geschmolzen.

Somit $t = 196{\cdot}10$, Therm. Nr. VIII. $k = +0{\cdot}43$, $e = +0{\cdot}51$, $g = +0{\cdot}20$, (n von dem in der Mitte der Erhitzungsröhre liegenden Teilstriche [40] an gezählt $= 156$) $f = +3{\cdot}37$, woraus $T = \mathbf{200{\cdot}61}$.

2. Sinkende Temperatur bei schwach brennender Lampe. Bei $196{\cdot}2^0$

begann die Bildung einer Kruste an der Gefässwandung, welche das Umrühren verhinderte. Die Temperatur sank stetig während jeder Minute um 1° und ein konstanter Stand konnte nicht beobachtet werden.

II.

Versuche mit kleinen Mengen Substanz.

a) Unten geschlossene Haarröhrchen. Erhitzung in dem oben angegebenen Luftbade.

Versuch 1. $t = 197{\cdot}0$ | Therm. Nr. VIII. $k = +0{\cdot}43$, $e = +0{\cdot}51$,
„ 2. 197·9 | $g = +0{\cdot}20$, $(n = 157)\, f = +3{\cdot}79$.

Mittel $t = 197{\cdot}45$. $T = \mathbf{202{\cdot}38}$.

b) Elektrischer Apparat.

1. Platindrahtspitze von 1 mm. Erhitzung im Luftbade.

Versuch 1. $t = 206{\cdot}0$ | Therm. Nr. VIII. $k = +0{\cdot}49$.
„ 2. 199·2 | $e = +0{\cdot}51$, $g = +0{\cdot}20$,
„ 3. 202·0 | $(n = 162)\, f = +4{\cdot}02$,

Mittel $t = 202{\cdot}4$. $T = \mathbf{207{\cdot}62}$.

2. Gekrümmter Platindraht nach Wolff.

Versuch 1. $t = 202{\cdot}0$ | Therm Nr. VIII.
„ 2. 200·0 | Korrektionen wie oben.
„ 3. 198·0 |

Mittel $t = 200{\cdot}0$. $T = \mathbf{205{\cdot}22}$.

Das Loslösen der Substanz vom Drahte kann also beträchtliche Verzögerungen erleiden, während deren die Temperatur des Thermometers steigt.

Die Ergebnisse der sämtlichen obigen Schmelzpunkts-Bestimmungen sind endlich in folgender Tabelle zusammengestellt:

Methode	Naphtalin
Schmelzen grösserer Mengen Substanz	80·04—80·10
Erstarrenlassen grösserer Mengen Substanz	79·99—80·03—80·03—80·06
Kapillarröhrchen, weite	79·83—79·84—80·10
„ enge	80·49—80·50—80·62
Elektrisches Verfahren	80·01—80·37—80·39—80·92—82·05

Methode	Mannit	Anthracen
Schmelzen grösserer Mengen Substanz	165·73	200·61
Erstarrenlassen grösserer Mengen Substanz	165·64—165·69	—
Kapillarröhrchen	167·54	202·38
Elektrisches Verfahren	165·77—166·92—167·04	205·22—207·62

Aus dieser Übersicht, namentlich aus den bei Naphtalin erhaltenen Resultaten geht Folgendes hervor:

1. Die Methode des Schmelzens oder Erstarrenlassens grösserer Mengen Substanz liefert stets sehr übereinstimmende Zahlen und sie muss als die einzige bezeichnet werden, welche zu sicheren Resultaten führt. Hierfür ist aber stets die Anwendung von mindestens 20 g des Körpers nötig; bei Benutzung grösserer Quantitäten lässt sich im allgemeinen leichter die Temperatur der Erstarrung, als diejenige der Schmelzung ermitteln.

2. Die Schmelzpunkts-Bestimmungen mittelst der Kapillarröhrchen verschiedener Form können untereinander erheblich abweichen; bisweilen fallen dieselben mit dem richtigen Werte überein, meist aber sind die erhaltenen Resultate zu hoch, namentlich bei Anwendung enger Röhrchen.

3. Die elektrische Methode giebt ebenfalls wenig übereinstimmende und leicht zu hohe Schmelzpunkte.

Über gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen.

Von

W. Nernst.

Vor kurzem habe ich darauf aufmerksam gemacht,[1]) dass, wenn man mit Herrn van't Hoff Identität der Gesetze für die im Gaszustande und die in Lösung befindliche Materie annimmt, in notwendiger Konsequenz hiervon Verdampfung (bezw. Sublimation) und Auflösung eines Körpers in irgend einem Lösungsmittel als einander gänzlich analoge und den gleichen Gesetzen unterworfene Vorgänge erscheinen.

Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich eine Theorie der galvanischen Elemente zu entwickeln gesucht und bin zu mit der Erfahrung in allen Punkten stimmenden Ergebnissen gelangt. Als ich die im Kapitel 6 meiner Abhandlung kurz angedeuteten Anschauungen über den Vorgang der Auflösung weiter zu entwickeln suchte, that ich es in der Absicht, die erwähnte Theorie von einer ganz neuen Seite aus zu prüfen; die Resultate, welche sich hierbei ergaben und im Folgenden mitgeteilt werden, können jedoch auch von jener gänzlich losgelöst vielleicht einiges Interesse beanspruchen.

---

1. Wenn ein Körper mit einem Lösungsmittel, z. B. Rohrzucker mit Wasser, in Berührung gebracht wird, so treten sofort Kräfte in Aktion, welche die Molekeln des Zuckers in das Lösungsmittel zu befördern suchen. Da durch diesen Vorgang im allgemeinen nicht Lösungen von beliebiger Konzentration entstehen, sondern der Prozess ein Ende erreicht, bis letztere eine gewisse Grösse — die der Sättigung — erlangt hat, so müssen wir annehmen, dass an der Berührungsstelle zwischen dem ungelösten Zucker und der Lösung eine Gegenwirkung sich einstellt, welche die Molekeln des gelösten Zuckers, die mit dem ungelösten in Berührung kommen, an letzterem festzuhalten strebt. Im Gleichgewichtszustande sind die beiden Kräfte einander gleich gross und entgegengesetzt, d. h. die erstere trans-

---

[1]) Nernst, Berl. Sitzungsber. 1889, S. 86. Diese Zeitschr. 4, 129. 1889.

portiert ebensoviel Zuckermolekeln in der Zeiteinheit in die Lösung hinein, als die letztere daraus niederschlägt.

Ohne über die Natur dieser Kräfte irgend etwas vorauszusetzen, können wir mit van't Hoffs Hypothese die Arbeit berechnen, welche zum Transport einer g-Molekel des zu lösenden Körpers in die gesättigte Lösung erforderlich ist, und diene zur Veranschaulichung derselben folgende Maschine. Auf dem Boden eines Cylinders befinde sich fester Zucker in Berührung mit seiner gesättigten Lösung. Die Lösung sei mittelst eines aus einer „halbdurchlässigen" Wand gefertigten Kolbens abgesperrt und darüber befinde sich reines Wasser; solche „halbdurchlässigen" Wände, die den Molekeln des Wassers den Durchgang gestatten, nicht aber denen des gelösten Körpers, sind ja bekanntlich gerade für den hier behandelten Fall von Herrn Pfeffer realisiert worden. Es sei nun p der osmotische Druck und v das Volumen der gesättigten Lösung in Litern, welche eine g-Molekel Zucker gelöst enthält, v' dasjenige einer g-Molekel festen Zuckers. Wenn wir nun eine g-Molekel in Lösung gehen lassen wollen, so muss der Kolben hinaufgeschoben werden, bis das Volum der Lösung um $v - v'$ zugenommen hat, wobei die Arbeit

$$(v - v')p$$

geleistet wird.

Bei verdünnten Lösungen verschwindet v' gegen v; da wir bei diesen ausserdem p sicher berechnen können, so wollen wir im Folgenden uns auf wenig lösliche Substanzen beschränken.

Die Arbeit also, welche bei der Verwandlung der g-Molekel einer beliebigen, wenig löslichen Substanz in gesättigte Lösung (etwa mittelst der soeben beschriebenen Maschine) gewonnen werden kann, beträgt pv; bezeichnen p' und v' die entsprechenden Grössen bei einem zweiten Lösungsmittel, so beträgt dieselbe $p'v'$; bedeutet schliesslich π den Dampfdruck der betreffenden zu lösenden Substanz und V das Volum, welches eine g-Molekel derselben im Gaszustande einnimmt, so bedeutet πV die Arbeit, um eine g-Molekel der betrachteten Substanz in den Zustand des gesättigten Dampfes überzuführen. Man sieht, dass π, p, p' gänzlich analoge Grössen sind; wir wollen daher die Grössen p, p' als die „Lösungstension der Substanz" dem betreffenden Lösungsmittel gegenüber bezeichnen; „dem Vakuum gegenüber" wird dann $p = \pi$.

Nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz ist nun aber

$$pv = p'v' = \pi V = p_0,$$

wo p_0 den Druck in einem Raume bedeutet, der im Liter eine g-Molekel (als Gas oder in Lösung) enthält und bekanntlich 22·35 Atm. bei 0° be-

trägt. Wir sehen also, dass die Arbeiten, welche bei der Auflösung der g-Molekeln einer beliebigen Substanz in beliebigen Lösungsmitteln zur gesättigten Lösung bei gleichen Temperaturen in maximo gewonnen werden können, von der Natur der Substanz und des Lösungsmittels unabhängig und ebenso gross sind, als wenn ein letzteres gar nicht vorhanden und der Körper sich einfach in gesättigten Dampf verwandeln würde.

Dieser Satz gilt natürlich nur, wenn der zu lösende Körper in den verschiedenen Lösungsmitteln und im Gaszustande „gleiche molekulare Konstitution" besitzt. Diese Bedingung ist nun in den meisten Fällen erfüllt, da, wie Raoult gezeigt hat, das aus der Dampfdichte und das aus der Gefrierpunktserniedrigung bestimmte Molekulargewicht in der Regel übereinstimmt.

Der soeben abgeleitete Satz verdient vielleicht von folgendem Gesichtspunkt aus einiges Interesse. Man nahm bisher wohl allgemein an, dass bei der Auflösung eines Körpers Anziehungskräfte in Aktion treten, die je nach der Natur des Lösungsmittels und des zu lösenden Körpers in ihrer Intensität variieren. Davon kann nun nicht mehr die Rede sein. Wenn wirklich, z. B. zwischen Zucker und Wasser, solche spezifische Anziehungskräfte wirksam sein würden, so müssten auch die Arbeiten, um den Zucker in den Zustand der gesättigten Lösung zu bringen, mit der Natur der Substanz und des Lösungsmittels variieren. Da dies im allgemeinen nicht der Fall ist, so sind solche Kräfte entweder nicht vorhanden oder spielen nur eine ganz sekundäre Rolle. In der ungemein grossen Vereinfachung, welche die Theorie der Lösungen durch Ausschluss solcher spezifischen Anziehungskräfte teils schon bisher[1]) erfahren hat, teils aber in viel höherem Masse wohl noch erfahren wird, erblicke ich einen der wichtigsten Erfolge dieser Theorie. Übrigens ist es, nachdem wir in den Stand gesetzt worden sind, die Arbeiten zu berechnen, welche bei dem Übertritt des Salzes aus dem festen Aggregatzustand in den der Lösung geleistet werden kann, für die unten folgenden Entwickelungen völlig gleichgültig, welche Meinung man sich über die Natur der hierbei wirkenden Kräfte bildet.

2. Bekanntlich ist die Dichte eines gesättigten Dampfes im Vakuum ebenso gross, wie in der Atmosphäre eines indifferenten fremden Gases, dessen Dichte jedoch nicht zu gross sein darf. Ähnlich haben wir zu erwarten, dass die Löslichkeit eines Körpers in einem beliebigen Lösungsmittel sich nicht ändert, wenn wir in letzterem einen zweiten Körper,

[1]) So u. A. auch in der Theorie der Diffusion, wo ich, ohne solche spezifische Anziehungskräfte einzuführen, zu mit der Erfahrung stimmenden Resultaten gelangte.

dessen Molekeln nicht auf die des ersteren reagieren, in nicht zu grosser Konzentration auflösen. Thatsächlich finden wir diese Regel in der Mehrzahl der Fälle bestätigt, und wo sie scheinbar eine Ausnahme erleidet, liegt die Annahe einer chemischen Wechselwirkung nahe.

3. Auch die Dissociationsspannung ändert sich nicht, wie Horstmann zuerst am karbaminsauren Ammoniak [1]) gezeigt hat, wenn man ein indifferentes fremdes Gas zufügt. Wohl aber sinkt sie beträchtlich nach Gesetzen, die ebenfalls von Horstmann aus seiner Dissociationstheorie entwickelt und experimentell verifiziert worden sind, wenn man eins der gasförmigen Zersetzungsprodukte in den Raum hineinbringt, wo die Dissociation vor sich geht. So fällt z. B. Salmiak aus, wenn man in einen Raum, wo derselbe sich mit seinen Dissociationsprodukten, NH_3 und HCl, ins Gleichgewicht gesetzt hat, entweder NH_3 oder HCl, nicht aber, wenn man z. B. Stickstoff hineinpumpt.

Nach dem Obigen können wir die Horstmannschen Formeln unmittelbar auf gesättigte Lösungen übertragen, wenn der gelöste Körper darin in einem Dissociationszustande sich befindet. Wir finden so Gelegenheit, mit Hilfe unserer Betrachtungen den Verlauf von Vorgängen vorauszusagen, die wir genau messend verfolgen können.

Körper, die bei ihrer Auflösung sich dissociieren, giebt es nun in grosser Anzahl; so besteht eine Lösung von Traubensäure z. B. aus Rechts- und Linksweinsäure.[2]) Wir wollen uns jedoch mit dem weit interessanteren Fall beschäftigen, wo die Dissociation eine elektrolytische, d. h. die Zersetzungsprodukte Ionen sind; in die Kategorie dieser Körper gehören bekanntlich die Salze in wässeriger Lösung.

4. Betrachten wir der Einfachheit willen einen binären Elektrolyt, der in Wasser nicht sehr löslich ist, wie z. B. Kaliumchlorat. Die gesättigte Lösung dieses Körpers enthält im Liter bei Zimmertemperatur etwa eine halbe g-Molekel, die sich grösstenteils im Zustande der freien Ionen, K und ClO_3, befindet. Wenn wir also in diese Lösung entweder K- oder ClO_3-Ionen hineinbefördern, so muss die Löslichkeit des Kaliumchlorats abnehmen und daher festes Salz ausfallen. Nun können wir freilich nicht K- bezw. ClO_3-Ionen allein für sich, eben wegen ihrer elektrischen Ladung, der Lösung zusetzen, sondern nur gleichzeitig mit einem negativen bezw. positiven Ion; dies erreichen wir, indem wir ein stark dissociiertes Kaliumsalz oder Chlorat der Lösung beimischen. Das negative Radikal des ersteren oder das positive des zweiten ist ohne Einfluss, da eben, wie

[1]) A. Horstmann, Lieb. Ann. 187, 48. 1877.
[2]) Ostwald, Allgem. Chem. 1, 867. 1889.

wir oben sahen, indifferente Stoffe die Dissociationsspannung nicht verändern.

5. Thatsächlich beobachtete ich denn auch, als ich zu 10 ccm gesättigter Kaliumchloratlösung einige Tropfen einer sehr konzentrierten *KOH*- oder *KCl*-Lösung hinzufügte, im ersten Falle (wo der Gehalt der Lösung wegen der grossen Löslichkeit des *KOH* viel stärker gemacht werden konnte) sofort, im zweiten nach einigen Minuten eine starke Ausscheidung von $KClO_3$; der Vorgang ist hier also der, dass die Konzentration und damit der osmotische Partialdruck der *K*-Ionen durch den Zusatz vergrössert wird; die Lösungstension des festen Salzes $KClO_3$ vermag diesem gesteigerten Drucke nicht mehr das Gleichgewicht zu halten, die *K*-Ionen werden aus der Lösung herausgetrieben und schlagen sich auf dem festen Salze nieder und zwar, natürlich im Verein mit einer äquivalenten Menge ClO_3-Ionen, als festes Salz, weil in einer Lösung die entgegengesetzten Ionen immer in einer elektrisch äquivalenten Menge vorhanden sein müssen.

Das gleiche trat ein, als ich an Stelle der *K*-Ionen ClO_3-Ionen in die Lösung beförderte und zwar durch Zusatz einer sehr konzentrierten $NaClO_3$-Lösung. Auch hier zeigte sich alsbald, wie erwartet, eine deutliche Krystallisation von $KClO_3$. Diese Versuche stehen also in völliger Analogie mit denen, welche Horstmann mit dem karbaminsauren Ammoniak ausführte; an Stelle der Dampftension haben wir hier die Lösungstension, an Stelle der gasförmigen Zersetzungsprodukte die in Lösung befindlichen Ionen.

Die analogen Versuche machte ich mit Silberacetat, welches bei Zimmertemperatur sich etwa zum Gehalte 0·06-normal löst, und waren auch hier qualitativ die von der Theorie verlangten Erscheinungen leicht nachzuweisen; sowohl bei Zusatz von Silbernitrat wie von Natriumacetat schied sich festes, krystallinisches *AgAc* aus. Diesen Fall habe ich quantitativ verfolgt, um die Richtigkeit der weiter unten zu entwickelnden Formeln zu prüfen.

6. Die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen ist bisher wiederholt der Gegenstand eingehender Forschungen gewesen, ohne dass jedoch einfache Gesetzmässigkeiten zu Tage getreten wären. So sagte noch vor kurzem Engel,[1]) dem wir sehr eingehende diesbezügliche Forschungen verdanken, dass man keine allgemeine Regel über die Wirkung aufstellen könne, welche eine chemische Verbindung auf die gesättigte Lösung einer andern ausübt. Wir haben gesehen, dass dies

[1]) Engel, Ann. ch. ph. (6) **13**, 134. 1888.

sehr wohl möglich ist, und werden sogar zu verhältnismässig einfachen Beziehungen gelangen. Dass dieselben bisher verborgen geblieben sind, erklärt sich einmal daraus, dass man bisher fast ausschliesslich mit leicht löslichen Salzen und mit dementsprechend sehr konzentrierten Lösungen arbeitete. Da in diesen ein Druck herrscht, der nach Hunderten von Atmosphären zählt, so verlieren die Gasgesetze ihre Gültigkeit, und damit hören dann natürlich auch die einfachen Beziehungen auf. Der qualitative Charakter der Erscheinung, dass die Löslichkeit eines Salzes durch Zusatz eines andern mit einem gemeinschaftlichen Ion stets abnimmt, bliebe freilich auch unter jenen Umständen immer noch gewahrt, wenn nicht noch häufig eine zweite Komplikation eintreten würde. Bei den obigen wie bei den folgenden Betrachtungen nämlich ist immer vorausgesetzt, dass der Molekularzustand des mit der gesättigten Lösung in Berührung befindlichen festen Salzes durch den Zusatz des fremden Salzes nicht geändert wird; wenn jenes etwa Krystallform oder Krystallwassergehalt wechseln oder etwa mit dem zugesetzten Salze zusammenkrystallisieren sollte, so wird im allgemeinen diesem neuen festen Körper eine neue Lösungstension zukommen, über deren Beschaffenheit unsere Betrachtungen uns keine Schlussfolgerungen gestatten, welcher aber durch Einführung einer neuen Konstante in die Gleichungen Rechnung getragen werden kann. Wann eine solche weitere Komplikation eintritt, wird der Experimentator im gegebenen Fall leicht entscheiden können.

Dass auch in sehr konzentrierten Lösungen die Löslichkeit eines Salzes bei Zusatz eines zweiten Elektrolyten mit einem gemeinschaftlichen Ion abnimmt, zeigen eine Anzahl Versuche, deren Beschreibung ich in den Abhandlungen von Engel finde. Eine gesättigte Lösung von neutralem oxalsauren Ammoniak fällt, mit wenig Oxalsäure versetzt, das neutrale Salz aus;[1]) die Löslichkeit der stark dissociierten Salze Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorlithium, Chlorammonium nimmt auf Zusatz von Salzsäure beträchtlich ab; auch die Löslichkeit der Chloride der zweiwertigen Metalle (*Sr*, *Ba*, *Cu*, *Zn* etc.) sinkt in Gegenwart von Salzsäure. Nur einige wenige Chloride, wie z. B. Sublimat, sind in Salzsäure leichter löslich wie in Wasser, aber gerade bei diesen hat Engel eine chemische Einwirkung teils wahrscheinlich gemacht, teils direkt nachgewiesen.[2]) Er gelangt nach seinen eingehenden Untersuchungen zu dem Schluss, dass die Beeinflussung der Löslichkeit der Chloride durch Salzsäure aus zwei Wirkungen sich zusammensetze; von diesen sei die eine rein physikalisch

[1]) l. c. 362. 1888.

[2]) Engel, Ann. ch. ph. (6) **17**, 340. 1889.

und durch den Gleichgewichtszustand bedingt, der infolge der Anziehung von Salz und Säure zum Wasser sich herstellt, während die zweite in der chemischen Einwirkung von Salz und Säure aufeinander bestehe. Zu ähnlichen Folgerungen hat uns aber die hier mitgeteilte Betrachtungsweise geführt; nur beruht die erstere Wirkung nicht auf Anziehungskräften zwischen Wasser und der zugesetzten Substanz, sondern darauf, dass der Partialdruck gleichartiger freier Ionen sich summiert. Da nur die erstere Wirkung der Rechnung zugänglich gemacht werden kann, so eliminieren wir bei der quantitativen Prüfung der Theorie die zweite, indem wir ein wenig lösliches Salz auswählen und binäre Elektrolyte zusetzen, deren Konstitution in wässeriger Lösung gut bekannt ist.

7. Das Silberacetat, dessen Löslichkeitsverhältnisse ich näher untersucht habe, schien sich nicht nur wegen seiner geringen Löslichkeit, sondern auch deshalb zu empfehlen, weil Silbersalze sich scharf titrimetrisch bestimmen lassen. Leider störte, wie sich im Laufe der Untersuchung herausstellte, die leichte Zersetzbarkeit dieses Salzes, so dass den unten mitgeteilten Zahlen nicht die bei derartigen Messungen erreichbare Genauigkeit zugeschrieben werden kann.

Das Salz wurde in bekannter Weise durch Zusammengiessen konzentrierter Silbernitrat- und Natriumacetatlösungen hergestellt und durch Umkrystallisieren gereinigt. Sechs Proben der gesättigten Lösung zu je 50 ccm wurden mit je 1, 2 und 4 ccm von nahe dreifach normaler äquivalenter Natriumacetat- und Silbernitratlösung versetzt und 8 bis 14 Tage in gutverschlossenen Flaschen sich selbst überlassen, wobei sie sich in einem Wasserbade innerhalb eines Kellers von sehr konstanter Temperatur befanden. Kleine Temperaturschwankungen sind übrigens belanglos, da sich bei Zimmertemperatur die Löslichkeit des Silberacetats nur wenig mit der Temperatur ändert. Von Zeit zu Zeit wurden Proben herausgenommen und mittelst Chlornatriumlösung und chromsaurem Kali als Indikator titriert, bis sich konstante Zahlen ergaben und somit der Gleichgewichtszustand zwischen dem festen Salz und der Lösung hergestellt war. Bei den mit $NaAc$ versetzten Proben erhielt man die Löslichkeit des Silberacetats direkt, bei den mit $AgNO_3$ versetzten Proben nach Abzug des bekannten Gehalts an letzterem Körper.

Die unten mitgeteilten Zahlen beziehen sich auf 16°. In der ersten Kolumne befindet sich die Löslichkeit des Silberacetats, d. h. der Molekulargehalt (g-Molekeln pro Liter) der in Berührung mit dem festen Salze gesättigten Lösung. Es ist zweifellos rationeller, in dieser Weise die Löslichkeit zu definieren (wie es auch Engel thut), als darunter, wie es gewöhnlich geschieht, die Anzahl der Gewichtsteile Salz auf 100 Teile Wasser

zu verstehen. Ich finde in der Litteratur die Angabe, dass 100 Teile Wasser ein Teil Silberacetat lösen, woraus sich die Löslichkeit im obigen Sinne zu etwa 0·0606 berechnet. Meine Messungen ergeben den Wert 0·0603. In der zweiten Kolumne befindet sich der Molekulargehalt der betreffenden Lösung an $NaAc$ bezw. $AgNO_3$.

Tab. I.

$AgAc$	$NaAc$
0·0603	0
0·0392	0·061
0·0280	0·119
0·0208	0·230

Tab. II.

$AgAc$	$AgNO_3$
0·0603	0
0·0417	0·061
0·0341	0·119
0·0195	0·230

Die Löslichkeit des Silberacetats nimmt mit steigender Konzentration von $NaAc$ bezw. $AgNO_3$ ab und zwar drücken, wie man aus obigen Zahlen sieht, äquivalente Lösungen beider Stoffe die Löslichkeit ziemlich gleich stark herab.

8. Die Formeln, welche auf obige Fälle Anwendung finden, ergeben sich unmittelbar aus der Dissociationstheorie; setzen wir zunächst völlig in ihre beiden Ionen dissociierte Elektrolyte voraus, so muss nach dem Gesetze der Massenwirkung das Produkt der aktiven Massen konstant und zwar gleich dem Quadrat der Löslichkeit m_0 des Salzes ohne fremden Zusatz sein. Bezeichnen wir mit m die Löslichkeit des Salzes nach dem Zusatz und mit x die zugesetzte Menge (g-Molekeln pro Liter), so wird

$$m\,(m+x) = m_0{}^2. \tag{1}$$

Nun ist aber in den Lösungen, mit denen wir operierten, die Dissociation nicht vollständig; den Grad der Dissociation können wir bekanntlich aus der Gefrierpunktserniedrigung oder besser aus der Leitfähigkeit der Lösungen bestimmen und so den „Aktivitätskoeffizienten“ (Verhältnis der dissociierten zu den insgesamt vorhandenen Molekeln) erhalten. So ist beispielsweise die ohne fremden Zusatz gesättigte Lösung des $AgAc$ im Verhältnis $\frac{923}{1075}$ dissociiert, wo 923 die molekulare Leitfähigkeit dieses Salzes bei dem Molekulargehalt 0·0603 und 1075 diejenige bei sehr grosser Verdünnung bezeichnet. Da die nichtdissociierten Molekeln sich indifferent verhalten, so haben wir in Gleichung (1) m_0, m, x mit den entsprechenden Aktivitätskoeffizienten zu multiplizieren.

$$m\alpha\,(m\alpha + x\alpha') = m_0{}^2\alpha_0{}^2. \tag{2}$$

α_0 haben wir soeben berechnet; α und α', der Aktivitätskoeffizient des Silberacetats nach dem Zusatz und der des zugesetzten Salzes, hängen,

wie Arrhenius[1]) gezeigt hat, beide sowohl von m wie von x in ziemlich komplizierter Weise ab. Wenn also auch m durch Gleichung (2) völlig bestimmt ist, so dass man stets die Abnahme der Löslichkeit aus der Löslichkeit des Salzes für sich, der Menge des zugesetzten Salzes und dem Leitungsvermögen der beiden Salze berechnen kann, so wird man im allgemeinen doch bei Ausführung dieser Rechnung auf rein mathematische Schwierigkeiten stossen und auf ziemlich umständliche Näherungsrechnungen angewiesen sein. Wir gelangen jedoch sehr einfach zum Ziele, wenn wir die Thatsache einführen, dass bei den Salzen des K, Na, Ag, NH_4 etc. der Gang des Leitungsvermögens mit abnehmender Konzentration sehr nahe parallel geht, dass also äquivalente Lösungen dieser Salze gleich stark dissociiert sind.

Nun ändern zwei Lösungen mit einem gemeinschaftlichen Ion ihren Dissociationszustand beim Vermischen nicht, wenn sie jenes Ion in gleicher Konzentration enthalten;[2]) es bleibt somit der Dissociationszustand obiger Salze ungeändert, wenn man äquivalente Lösungen mischt. Dies würde sich z. B. daran zeigen, dass eine Mischung äquivalenter Lösungen dieser Salze ein Leitvermögen aufweist, welches dem Mittel der Bestandteile entspricht. Diese Folgerung wird, wie ich bei dieser Gelegenheit hervorheben möchte, sehr gut durch folgende neuerdings von Chroustchoff und Pashkoff[3]) mitgeteilte Messungen bestätigt.

Tab. III.

	Beob.	mittl. Leitfähigkeit
$\frac{1}{2}(KCl + KJ)$	1·0235	1·0262
$\frac{1}{2}(KCl + KBr)$	1·0138	1·0164
$\frac{1}{3}(2KCl + KBr)$	1·0097	1·0109
$\frac{1}{2}(KJ + NaJ)$	0·9414	0·9448
$\frac{1}{2}(KAc + NaAc)$	0·5345	0·5389

Man sieht, wie nahe bei diesen Salzen die am Gemisch beobachte und die mittlere Leitfähigkeit übereinstimmt. Wir sind daher zu dem Schluss berechtigt, dass in den hier untersuchten Gemischen, z. B. von Silberacetat und Natriumacetat, diese Salze im gleichen Dissociationszustande sich befinden, welchen sie in Lösungen derjenigen gleichen Konzentration aufweisen, durch deren Zusammengiessen man obiges Gemisch erzeugen kann. Sind m und x die Konzentrationen der Bestandteile im

[1]) Arrhenius, diese Zeitschr. **2**, 284. 1888.
[2]) Arrhenius, l. c. 286. 1888.
[3]) Chroustchoff und Pashkoff, Compt. rend. **108**, 1162. 1889.

Gemisch, so kann man dieses in der Weise erzeugen, dass man $\frac{m}{m+x}$ ccm vom ersten und $\frac{x}{m+x}$ ccm vom zweiten Bestandteil, jeden in der Konzentration $m+x$, zusammenbringt; es folgt hieraus, dass in Gleichung (2) $\alpha = \alpha' =$ dem Aktivitätskoeffizienten zu setzen ist, welcher der Konzentration $m+x$ entspricht. Lösen wir Gleichung (2) ferner nach m auf, so wird

$$m = -\frac{x}{2} + \sqrt{m_0^2 \left(\frac{\alpha_0}{\alpha}\right)^2 + \frac{x^2}{4}}. \tag{3}$$

Um m zu berechnen, verfahren wir in der Weise, dass wir zunächst dafür einen genäherten Wert annehmen, sodann den diesem Näherungswerte entsprechenden Aktivitätskoeffizienten α rechts einführen, wodurch wir einen besseren Wert von m erhalten; mit dem diesen Werte entsprechenden α berechnen wir die rechte Seite von Gleichung (3) aufs neue und gelangen so, da α mit m sich nur langsam ändert, sehr schnell zu einem völlig genauen Wert von m. Den Wert für α entnehme ich den von Kohlrausch[1]) für das Leitvermögen von Silbernitrat gegebenen Zahlen mittelst graphischer Interpolation.

Aus Gleichung (3) ersehen wir sofort, dass äquivalente $AgNO_3$- und $NaAc$-Lösungen die Löslichkeit des Silberacetats gleich stark erniedrigen müssen, ein Resultat, welches wir oben bestätigt fanden.

9. Das Ergebnis der nach Gleichung (3) ausgeführten Berechnung von m befindet sich nebst den experimentell für diese Grösse gefundenen Zallen in Tab. IV:

Tab. IV.

x	m bei Zusatz von $NaAc$	m bei Zusatz von $AgNO_3$	Mittel	m ber.
0·061	0·0392	0·0417	0·0404	0·0393
0·119	0·0280	0·0341	0·0310	0·0285
0·230	0·0208	0·0195	0·0201	0·0190

Der Wert von m, welchen die hier entwickelte Theorie aus der Löslichkeit des Silberacetats für sich, der Menge des zugesetzten fremden Salzes und dem Leitungsvermögen dieser Salze berechnen liess, stimmt in anbetracht dessen, dass die hier mitgeteilten Zahlen wegen der erwähnten Fehlerquellen mehr orientierenden Charakter tragen, recht befriedigend mit den experimentell gefundenen Löslichkeiten.

[1]) Fr. Kohlrausch, Wied. Ann. 28, 195. 1885.

Unsere Theorie verlangt, dass nur der Zusatz derjenigen Acetate oder Silbersalze die Löslichkeit des Silberacetats herunterdrückt, welche merklich dissociiert sind. Ein Körper wie Essigsäure, welcher schon an sich in wässeriger Lösung äusserst wenig dissociiert ist und dessen Dissociation noch bei Gegenwart eines anderen Acetats ausserordentlich zurückgeht, darf somit in nicht zu grosser Menge hinzugesetzt, die Löslichkeit des Silberacetats nicht merklich beeinflussen. Thatsächlich fand ich denn auch, als ich Essigsäure bis zum Gehalt $x = 0{\cdot}2$ hinzusetzte, die Löslichkeit des Silbersalzes nur um etwa 2% kleiner, d. h. nahezu innerhalb der Beobachtungfehler ungeändert, während wir oben sahen, dass ein äquivalenter Zusatz eines stark dissociierten Acetats dieselbe auf etwa den dritten Teil reduziert.

Man erkennt somit, dass Untersuchungen über die Beeinflussung der Löslichkeit umgekehrt den Dissociationszustand des zugesetzten Elektrolyten bestimmen lassen; es ist hierdurch ein neuer Weg gezeigt, um z. B. die Affinitätsgrössen von Säuren und Basen zu bestimmen. Vielleicht werden derartige Messungen späterhin von Nutzen sein können, um zu ermitteln, wie weit sich bei einer bestimmten Konzentration ein Körper wie z. B. Ag_2SO_4 in Ag, Ag, SO_4 und andererseits in Ag, $AgSO_4$ dissociiert.[1])

10. Es sei nun noch die Lösung einiger Aufgaben mitgeteilt, welche unter der vereinfachenden Annahme, dass wir es mit völlig dissociierten Elektrolyten zu thun hätten, keine Schwierigkeit bietet.

a) Man fügt zu a ccm der gesättigten Lösung eines binären Elektrolyten, deren Konzentration p_1 betrage, b ccm von der Lösung eines zweiten Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion; die Konzentration der letzteren sei p_2. Wie viel vom ersten Salze fällt aus?

Es sei, nachdem Gleichgewichtszustand eingetreten, p'_1 die Konzentration des ersten Salzes und somit $p'_1(a+b)$ die in Lösung befindliche Menge desselben. Die Konzentration des zweiten Salzes beträgt $p_2 \frac{b}{a+b}$; es muss demnach

$$p'_1\left(p'_1 + p_2 \frac{b}{a+b}\right) = p^2_1$$

sein. Hieraus finden wir p'_1 und sodann aus

$$p_1 a - p'_1(a+b)$$

die Menge Salz, welche ausgefallen ist. Man übersieht, dass bei genügend grossen b dieselbe stets negativ gemacht werden, d. h. dass beim Zusatz noch mehr vom ersten Salze in Lösung gehen kann.

[1]) Loeb und Nernst, diese Zeitschr. 2, 963. 1888.

b) Es seien zwei feste Salze (binäre Elektrolyte) mit einem gemeinschaftlichen Ion gleichzeitig mit ihren gesättigten Lösungen in Berührung. Bedeuten p_1 und p_2 die Löslichkeiten der beiden Salze für sich, p'_1 und p'_2 diejenigen der beiden Salze nebeneinander, so muss

$$p^2{}_1 = p'_1(p'_1 + p'_2); \quad p^2{}_2 = p'_2(p'_1 + p'_2)$$

sein.[1]) Man übersieht sofort, dass die Löslichkeit jedes einzelnen Salzes im Gemenge kleiner ist, als für sich allein. Natürlich dürfen die Salze nicht etwa zusammenkrystallisieren, wodurch neue Koeffizienten in obige Gleichung eingehen würden, weil eben im allgemeinen die Lösungstension eines solchen Mischkrystalles eine andere sein wird, als die der Salze allein. In Übereinstimmung mit obiger Formel ist die von Kopp[2]) beobachtete Erscheinung, dass die Lösung der Gemenge von Kaliumnitrat und Kaliumsulfat, Kaliumnitrat und Kaliumchlorid, Kaliumsulfat und Kaliumchlorid keines der beiden Salze in solchen Mengen enthält, welche das vorhandene Wasser von denselben allein auflösen konnte, sondern die Menge ist stets geringer.

11. Betrachten wir schliesslich noch den Fall, dass zwei Lösungsmittel, wie z. B. Wasser und Schwefelkohlenstoff, die sich gegenseitig wenig lösen, miteinander in Berührung sind. Es wird dann jedem der Lösungsmittel eine bestimmte Lösungstension dem andern gegenüber zukommen. Es werde nun in dem einen derselben, z. B. im Wasser, ein Körper aufgelöst, der im andern unlöslich ist, also etwa ein geeignetes Salz. Bekanntlich nimmt die Dampfspannung jedes Lösungsmittels ab, wenn man darin einen andern Körper auflöst; im obigen Falle gelangen wir zu dem Analogieschluss, dass auch die Lösungstension des Wassers, um bei unserem gewählten Beispiel zu bleiben, heruntergehen muss und zwar nach denselben Gesetzen. Wenn man bedenkt, dass die geringe Menge des Schwefelkohlenstoffs, die in das Wasser übergeht, als eine indifferente Substanz ohne Einfluss bleibt, so lässt sich die Gültigkeit der von van't Hoff und Planck für die Dampfspannungserniedrigung abgeleiteten Gesetze auch für die Lösungstension in ähnlicher Weise thermodynamisch begründen, wie es von den genannten Forschern geschehen ist. Die praktische Wichtigkeit, die diese Verallgemeinerung der Dampfdruckformel gewinnen kann, springt in die Augen; wir gelangen so zu einer neuen Gattung von Molekulargewichtsbestimmungen.

---

[1]) Vgl. auch die inzwischen erschienene Arbeit von van't Hoff u. Reicher. Diese Zeitschr. **3**, 482. 1889.

[2]) Kopp, Lieb. Ann. **34**, 260. 1840. Ostwald, Allg. Chem. **1**, 393. 1885.

Heidelberg, Juli 1889.

Neutralisationswärme der Fluoride.

Von

Emil Petersen.

Mit der Darstellung des freien Fluors, die Moissan[1]) neulich zum erstenmale durchgeführt hat, ist auch die Möglichkeit gegeben, die Bildungswärme des Fluorwasserstoffs zu messen und damit die Thermochemie des Fluors einigermassen vollständig zu studieren. Doch ist gewiss die angedeutete Messung noch mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft, und ausserdem vermissen wir für die Fluorwasserstoffsäure noch viele vorbereitende Untersuchungen, von welchen in erster Reihe die Neutralisationsverhältnisse der Säure sich darbieten.

Die umfassenden Untersuchungen über die Neutralisationsphänomene der Säuren und Basen, die im ersten Bande der „Thermochemischen Untersuchungen“ von Julius Thomsen enthalten sind, geben auch die Neutralisationsphänomene der Fluorwasserstoffsäure dem Natronhydrat gegenüber; im dritten Bande ist zugleich das eigentümliche Verhalten der Säure gegen Kieselsäure und Borsäure bestimmt. Später hat Guntz[2]) die Lösungswärme des Fluorwasserstoffs und die Neutralisationswärme und andere Verhältnisse der Fluoride von Kalium, Ammonium, Calcium, Baryum, Strontium, Magnium, Blei, Silber und Antimon untersucht.

In den unten mitgeteilten Versuchen habe ich die Neutralisationswärme (und andere Verhältnisse) der Fluoride von den folgenden Metallen bestimmt: Lithium, Thallium, Silber, Baryum, Strontium, Calcium; Metalle der Magniumgruppe: Magnium, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Kadmium; der Sesquifluoride von Eisen, Chrom, Vanadin und Mangan.

Die Untersuchungen sind ausgeführt im Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, dessen Direktor, Herrn Prof. Dr. J. Thomsen, freundlichst seine Apparate u. a. zu meiner Verfügung gestellt hat und dem ich auch für Ratschläge und Winke bei der Arbeit sehr dankbar sein muss.

---

[1]) Compt. rend. **102**, 1543—1544 und **103**, 202—205, 256—258.

[2]) Ann. chim. phys. (6) **3**, 5.

Die calorimetrischen Bestimmungen sind mit dem Mischungscalorimeter[1]) durchgeführt. Die Berechnung der Versuche unten geschieht ganz wie in „Therm. Unters."[2]) und die zu Grunde liegenden Prinzipien wie die Bezeichnungen sind auch diesem thermochemischen Hauptwerke entlehnt.

So bezeichnet in $r = a(t_c - t_a) + (b + p)(t_c - t_b) + q\frac{a}{450}\ r$ das Resultat in Wärmeeinheiten für das verwendete Quantum, a das Gewicht des Wassers im oberen, b im unteren Behälter, t_a und t_b die Temperaturen der resp. Flüssigkeiten vor, t_c[3]) die Temperatur der Mischung nach dem Versuche. p und q sind die zwei Konstanten, welche von dem Kalorimeter und dem benutzten Thermometer abhängig sind. In sämtlichen Versuchen ist $p = 9{\cdot}7$, q wird unten angegeben.[4]) In $R = \frac{r}{s}$ ist R das Resultat in Wärmeeinheiten für die in der Reaktionsformel angegebenen Mengen, indem s den für den Versuch benutzten Bruchteil bezeichnet.

I. Fluoride der Alkalimetalle, der alkalischen Erdmetalle und des Silbers.

Alkalimetallfluoride.

Die Neutralisationsphänomene der Fluoride von Natrium, Kalium und Ammonium sind früher erschöpfend untersucht geworden. So hat Thomsen[5]) die folgenden Werte bestimmt:

$$(NaOHAq, HFAq) = 16\,270^c,$$
$$(NaFAq, HFAq) = -288^c.$$

Die Avidität der Fluorwasserstoffsäure dem Natronhydrat gegenüber (mit der der Chlorwasserstoffsäure als Einheit) ist zu 0·05 bestimmt. Für Kalium und Ammonium hat Guntz[6]) die folgenden Werte gefunden:

$$(KOHAq, HFAq) = 16\,150^c,$$
$$(KFAq, HFAq) = -330^c,$$
$$(NH^3Aq, HFAq) = 15\,200^c.$$

Ich habe die Wärmeentwickelung bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Lithion- und Thalliumoxydulhydrat durch die folgenden Versuche gemessen:

---

[1]) Therm. Unters. **1**, 19. [2]) **1**, 21.

[3]) Über die genaue Bestimmung von t_b und t_c s. Therm. Unters. **4**, 28.

[4]) q ist nach der in Therm. Unters. **3**, 341 angegebenen Methode durch 12 Versuche vor jeder zeitlich zusammengehörigen Versuchsperiode bestimmt worden.

[5]) Therm. Unters. **1**, 157. [6]) Ann. chim. phys. (6) **3**, 17.

$(BAq, HFAq)$
$a = b = 450,\ q = -19{\cdot}2.$

Nr.	B	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
1	$LiOH$	$^1/_8$	20·3	18·140 18·150	18·055 18·050	20·375 20·370	2053·0^c 2046·3^c	16397^c
2	$TlOH$	$^1/_{16}$	18·5	18·015 18·375	18·252 18·353	19·286 19·514	1028·1^c 1027·1^c	16442^c

Bei der im Versuch 1 angewandten Konzentration beginnt nach zwei bis drei Minuten die Ausscheidung des schwerlöslichen Lithiumfluorids, was sich auch durch ein Ansteigen des Thermometers zu erkennen giebt. Wenn indessen wie hier die Zimmertemperatur nicht weit von t_c liegt, kann man diese vorher genau ablesen.

Man hat also:

M	$(MOHAq, HFAq)$
K	16150^c
Na	16270^c
Li	16400^c
Tl	16440^c

d. h. die vier Alkalien haben sehr nahe dieselbe Neutralisationswärme mit Fluorwasserstoffsäure — was man auch voraus erwarten konnte, nachdem dasselbe für Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure nachgewiesen ist.[1])

Die Neutralisationswärme der sauren Fluoride von Lithium und Thallium wurde durch die folgenden Versuche bestimmt:

$(LiOHAq, 2HFAq)$
$a = b = 450,\ q = -19{\cdot}2.$

Nr.	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
3	$^1/_8$	18·1	18·162 18·192	18·103 18·101	20·400 20·412	2043·8^c 2042·2^c	16344^c

Wie man sieht, ist der Unterschied in der Wärmetönung für einen Überschuss der Säure so gering, dass er in den Versuchsfehlern verschwindet. Dagegen zeigt sich für Thallium — wie es auch für Kalium und Natrium gefunden ist — eine geringe Wärmeabsorption:

[1]) Therm. Unters. 1, 312 ff.

$(HFAq, TlFAq)$
$a = b = 450,\ q = -19{\cdot}2.$

Nr.	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
4	$^1/_{16}$	19·0	18·263	17·753	17·985	− 37·6^c	− 583^c
			18·397	18·050	18·204	− 35·3^c	

Es ist wohl unzweifelhaft, dass dieser Unterschied von der ungleichen Beständigkeit der sauren Fluoride in wässeriger Lösung herrührt.

Baryumfluorid.

Die Neutralisationswärme dieser Verbindung wurde von Guntz[1]) durch direkte Neutralisation zu 2×17400^c bestimmt. Es ist dies aber nicht die eigentliche Neutralisationswärme für das gelöste Fluorid, noch die für das vollständig niedergeschlagene. Denn ein Teil des Baryumfluorids bleibt aufgelöst, nach der Angabe von Guntz etwa ein Viertel der ganzen Menge.

Ich habe die Wärmeentwickelung für die Reaktion bei verschiedenen Verdünnungsgraden gemessen:

$(2HFAq, BaO^2H^2Aq)$
$a = b = 450,\ q = -19{\cdot}2.$

Nr.	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
5	$^1/_{16}$	19·0	18·380	18·029	20·557	2122·6^c	33918^c
			18·145	18·263	20·550	2114·4^c	
			17·996	18·373	20·541	2122·7^c	

Die Konzentration der Lösungen ist hier:

$$2HF + 400H^2O \text{ und } BaO^2H^2 + 400H^2O,$$

ein wenig grösser, als die von Guntz benutzte. Demnach sollte, wie unten gezeigt wird, das Resultat ein wenig höher ausfallen; es ist aber für jedes Äquivalent um 400^c bis 500^c niedriger als das von diesem Verfasser gefundene.

Die in der Lösung bleibende Menge des Baryumfluorids wurde als Sulfat bestimmt und durchschnittlich zu 16·0% der ganzen Menge gefunden. Wenn man also die Verdünnungsgrade bis auf das $^{100}/_{16}$-fache erhöht, muss die ganze Menge des Baryumfluorids gelöst bleiben. In der That ist dies auch der Fall. Mischt man so dieselben Wassermengen wie oben, mit $\frac{1}{100}$

[1]) l. c. S. 35.

statt $\frac{1}{16}$ der in der Reaktionsformel angegebenen Menge aufgelöst, so erhält man eine vollständig klare Lösung, die sich auch bei langem Stehen nicht trübt. Als Ersatz für die dabei eintretende weniger grosse Genauigkeit wurden, statt wie sonst zwei oder drei, sechs Versuche sehr sorgfältig gemacht:

$$(BaO^2H^2Aq,\ 2HFAq)$$
$$a = b = 450,\ q = -19{\cdot}2.$$

Nr.	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
6	$\frac{1}{100}$	19·8	18·596	18·480	18·911	320·7^c	32337^c
			18·725	18·610	19·046	325·7^c	
			18·655	18·453	18·931	324·7^c	
		19·0	18·446	18·302	18·754	327·2^c	
			18·290	18·148	18·591	320·0^c	
			18·365	18·181	18·647	321·9^c	

In diesen Versuchen wurde das Barytwasser in die Fluorwasserstoffsäure gegossen, während in den Versuchen Nr. 5 das Umgekehrte der Fall war. Der Mittelwert für die Neutralisationswärme der vier Alkalimetallhydrate ist 16315^c, für Barythydrat ist gefunden 2×16169^c. Es zeigt sich also, dass, wenn alles gelöst bliebe, die Neutralisationswärme des Barythydrats mit Fluorwasserstoffsäure für jedes Äquivalent ungefähr dieselbe wie für die Alkalien ist, was wohl auch nicht anders zu erwarten war, nachdem dasselbe für acht verschiedene Säuren erwiesen ist.[1])

Die erhöhte Wärmeentwickelung für die grössere Konzentration stammt also von der Präcipitationswärme des Baryumfluorids. Dieselbe ist nach den Versuchen Nr. 4 bis 5 $1581^c \times \frac{1.0.0}{84}$ oder 1880^c.

Zur Beurteilung der Genauigkeit der Versuche mag folgende Erläuterung dienen: Die Zusammensetzung der benutzten Flüssigkeiten wurde durch Titrieren mittelst Wägung (mit Phenolphtaleïn als Indikator) festgestellt; für das Barytwasser wurde sie zugleich durch Ausfällung mit Schwefelsäure und Wägung der Sulfatmenge bestimmt. Schliesslich wurden die Bestimmungen durch Titrieren der Fluorwasserstoffsäure mit den resp. alkalischen Flüssigkeiten kontrolliert. Für die calorimetrischen Versuche wurden die Flüssigkeiten in dem Platinbehälter des Calorimeters abgewogen (mit einer Genauigkeit von 1 Centigramm). Die alkalischen Flüssigkeiten wurden in kohlensäurefreier Atmosphäre aufbewahrt und daraus direkt in den Calorimeterbehälter gebracht. Nach jedem Versuche wurde die Neutralität der Lösung geprüft, indem Phenolphtaleïn und danach

[1]) Therm. Unters. 1, 329.

halbnormale Salzsäure oder Natronlauge zugesetzt wurde; es wurden niemals mehr als fünf Tröpfchen, zuweilen nur ein einziges verbraucht.

Ich stelle die Neutralisationswärme der Alkalien und des Barythydrats mit Fluorwasserstoffsäure (nach Thomsen) zusammen; die dritte Kolumne enthält die Differenz zwischen der Neutralisationswärme für die beiden Säuren:

M	$(MO^2H^2Aq, 2HFAq)$	$(MO^2H^2Aq, 2HClAq)$	Differenz
$2K$	32300^c	27500^c	4800
$2Na$	32540^c	27490^c	5050
$2Li$	32800^c	27700^c	5100
$2Tl$	32880^c	27520^c	5360
Ba	32300^c	27780^c	4520

Man sieht, dass die Grösse der Differenzen etwas schwankend ist. Der Mittelwert ist 4966, die grössten Abweichungen von diesem (für Tl und Ba) betragen ca. 400^c oder $1\frac{1}{4}$ Prozent der Neutralisationswärme.

Fluoride des Silbers, Strontiums und Calciums.

Auch die Neutralisationswärme dieser Fluoride ist von Guntz[1]) bestimmt, für Fluorsilber durch Fällung mit Kalihydrat, für Strontium- und Calciumfluorid durch direkte Neutralisation. Wegen der Schwerlöslichkeit des Strontian- und Kalkhydrats kann aber für diese durch direkte Neutralisation keine sehr grosse Genauigkeit erreicht werden. Ich habe daher vorgezogen, den gesuchten Wert vermittelst Doppelzersetzung einer Lösung von Fluorsilber mit den neutralen Lösungen der Chloride, welche Reaktion ich nach dem Rat des Herrn Prof. Thomsen auch für sämtliche Stoffe der sogenannten Magnesiagruppe in Anwendung gebracht habe, zu bestimmen. Es wird dadurch immer alles Chlorsilber gefällt, so dass die Reaktion stets eine vollständige bleibt. Wenn die Fluoride, wie es für Strontium und Calcium der Fall ist, unlöslich in Wasser sind, werden auch diese niederschlagen und das Filtrat enthält — bei genauer gegenseitiger Abmessung der Flüssigkeiten — gar nichts gelöst.

Aus der Wärmetönung bei der Reaktion des Fluorsilbers mit den Chloriden berechnet man die gesuchte Neutralisationswärme mittelst der folgenden Gleichung:

$$(MO^2H^2, 2HFAq) - (MO^2H^2, 2HClAq) = (Ag^2O, 2HFAq) - (Ag^2O, 2HClAq) + (2AgFAq, MCl^2Aq).$$

Da die Neutralisationswärme mit Chlorwasserstoffsäure sowohl bei

[1]) l. c. S. 37, 38, 44.

den alkalischen Erden als den Basen der Magnesiareihe und des Silberoxyds früher genau bestimmt ist, so bleibt nur übrig, die Neutralisationswärme des Silberoxyds mit Fluorwasserstoffsäure zu messen. Ich habe dazu die Fällung von Fluorsilber mit Chlorwasserstoffsäure benutzt und die Wärmetönung durch die folgenden Versuche gemessen:

$$(AgFAq,\ HClAq)$$
$$a = b = 450,\ p = -19{\cdot}2.$$

Nr.	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
7	$^1/_{16}$	20·6	18·132 18·560	17·582 18·075	18·793 19·247	834·9^c 828·7^c	13309^c

Wird diese Zahl, mit 2 multipliziert, von der Neutralisationswärme des Silberoxyds mit Chlorwasserstoffsäure oder 42384^c [1]) subtrahiert, so folgt der gesuchte Wert:

$$(Ag^2O,\ 2\,HFAq) = 15766^c = 2 \times 7883^c.$$

Für denselben Wert hat Guntz nach der oben mitgeteilten Methode 2×7300^c gefunden. Es ist nicht leicht, die Ursache dieser, die Grenze der Versuchsfehler überschreitenden Differenz zu erklären. Ich habe die Zusammensetzung meiner Flüssigkeiten sowohl durch Titrieren mittelst Wägung als durch gewöhnliche Gewichtsanalyse festgestellt. Das Filtrat von Chlorsilber zeigte nur eine eben nachweisbare Spur von Chlor. Möglicherweise stammt ein Teil der Differenz daher, dass die Neutralisationswärme des Kalihydrats mit Fluorwasserstoffsäure etwas zu niedrig bestimmt ist, was die Vergleichung mit der der übrigen Alkalien vermuten lässt.

Die Lösung von Fluorsilber habe ich weiter zur Fällung von Chlorstrontium und Chlorbaryum verwendet und die Wärmetönung durch die folgenden Versuche gemessen:

$$(2\,AgFAq,\ MCl^2Aq)$$
$$a = b = 450,\ q = -19{\cdot}2.$$

Nr.	M	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
8	Sr	$^1/_{24}$	20·0	18·370 18·860	17·991 18·480	19·780 20·265	1437·7^c 1433·5^c	34454^c
9	Ba	$^1/_{24}$	19·3	18·928 18·463	18·349 18·160	20·256 19·940	1455·0^c 1463·7^c	35024^c

[1]) Therm. Unters. **1**, 391.

Die Differenz zwischen der Neutralisationswärme des Silberoxyds mit Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure ist nach den Versuchen Nr. 7 26618^c. Wird diese von den oben gefundenen Werten subtrahiert, so resultiert die Differenz zwischen der Neutralisationswärme für bezw. Strontian- und Kalkhydrat mit Fluor- und Chlorwasserstoffsäure, oder:

für *Sr*	7836^c,
für *Ca*	8406^c.

Nun ist die Neutralisationswärme der zwei Hydrate mit Chlorwasserstoffsäure zu bezw. 27630^c und 27900^c gefunden.[1]) Demnach bleibt:

$$(Sr O^2 H^2,\ 2\,HFAq) = 35466^c = 2 \times 17733^c,$$
$$(Ca O^2 H^2,\ 2\,HFAq) = 36306^c = 2 \times 18153^c.$$

Für dieselben Werte fand Guntz bezw. 2×17900^c und 2×18600^c. Die Abweichung ist für Calcium ziemlich beträchtlich; mit dem von Guntz gefundenen Wert für die Neutralisationswärme von Silberoxyd mit Fluorwasserstoffsäure würde sie noch grösser sein, so dass dies nicht die Ursache sein kann. Sie muss wohl darin gesucht werden, dass bei der von Guntz benutzten direkten Neutralisation wegen der Schwerlöslichkeit des Kalkhydrats nur ein geringerer Bruchteil des Äquivalents zur Reaktion gelangen kann, wodurch selbstverständlich die Genauigkeit beeinträchtigt wird. Zwar könnte es scheinen, dass bei der Methode durch Doppelzersetzung der Chloride mit Fluorsilber nichts gewonnen wird, weil man in die Rechnung die Neutralisationswärme mit Chlorwasserstoffsäure, die auch durch direkte Neutralisation bestimmt ist, einführen muss, doch muss man sich erinnern, dass für die Genauigkeit dieser Zahl in ihrer Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten für Barythydrat und die Alkalien eine nicht geringe Garantie liegt. In den benutzten Lösungen der Chloride habe ich zur Feststellung der Zusammensetzung sowohl die Menge der Säure als der Basen gewichtsanalytisch bestimmt.

Die oben erhaltenen Werte sind nicht die wahren Neutralisationswärmen des Strontian- und Kalkhydrats, sondern diese sind um die Präcipitationswärme der Fluoride vermehrt. Es scheidet sich nämlich bei der Reaktion das Strontiumfluorid fast vollständig, das Calciumfluorid ganz aus; das erste sinkt bald zu Boden, bei Calcium bildet sich eine milchige Flüssigkeit, die stets trübe durch das Filter läuft. Es ist nun wohl sehr wahrscheinlich, dass die wahre Neutralisationswärme für das Strontian- und Kalkhydrat dieselbe Grösse hat, wie für das Barythydrat und die Alkalien, wie es für Chlorwasserstoffsäure gefunden ist. Unter dieser Vor-

[1]) Therm. Unters. 1, 316.

aussetzung und wenn man den oben für Barythydrat erhaltenen Wert oder 32337^c zu Grunde legt, ergeben sich also für die Präcipitationswärme der drei nicht- oder schwerlöslichen Fluoride annähernd die folgenden Werte:

Für Calciumfluorid 2700^c,
„ Strontiumfluorid 2100^c,
„ Baryumfluorid 1900^c.

Die Präcipitationswärme wächst also mit der Schwerlöslichkeit der Verbindung. Es stimmt dieses mit dem überein, was früher[1]) für die Hydrate und Sulfate der alkalischen Erden und für die schwerlöslichen Haloidverbindungen des Thalliums und des Bleies gefunden ist. Thomsen sieht in der grossen Präcipitationswärme solcher Verbindungen eben eine wesentliche Ursache ihrer Schwerlöslichkeit.

II. Fluoride der Metalle der Magnesiareihe.

Die Basen der sogenannten Magnesiareihe: Eisen-, Mangan-, Kobalt-, Nickeloxydulhydrat, Kupfer-, Kadmium-, Zink- und Magniumoxyd bilden nicht nur in ihren chemischen Verhältnissen eine natürliche Gruppe, sondern zeigen auch in thermischer Beziehung sehr grosse Übereinstimmung, indem sie eine Reihe von isodynamen Körpern bilden. So sind, wie Thomsen gezeigt hat, „die Differenzen zwischen der Wärmeentwickelung, welche dieselbe Basis mit verschiedenen Säuren giebt, für alle Glieder der Reihe so genau dieselben, dass es hinreichend ist, die Neutralisationswärme einer Säure zu kennen, um aus derselben diejenige der anderen Säure zu berechnen."[2]) Es ist dies für die Differenz zwischen der Neutralisationswärme mit Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure in der ganzen Reihe, für Salpetersäure, Äthylschwefelsäure, Dithionsäure, Chlorsäure und Essigsäure an zwei oder drei Stoffen gezeigt. Es wäre wohl ganz unwahrscheinlich, dass die Fluorwasserstoffsäure sich anders als die genannten Säuren verhalten sollte, und es wäre alsdann hinlänglich, die Neutralisationswärme für ein oder zwei der Basen zu messen, um sie für die ganze Reihe zu berechnen. Es macht sich aber hier ein besonderes Verhalten geltend. Während die Chloride, Nitrate, Sulfate u. s. w. aller acht Basen im Wasser leichtlöslich sind, ist das Magnesiumfluorid im Wasser ganz unlöslich, im Gegensatz zu den Fluoriden der übrigen Körper, die bei hinlänglicher Verdünnung sich alle vollständig lösen. Nun sind eben die Neutralisationsphänomene des Magnesiahydrats für die ganze Reihe entscheidend, indem

[1]) Therm. Unters. 1, 440.
[2]) Therm. Unters. 1, 436.

die Gleichheit in der Neutralisationswärme für diese Basis mit denen der Alkalien und alkalischen Erden es sehr wahrscheinlich macht, dass dieselbe sich auch für die übrigen Stoffe zeigen würde, wenn sie im Wasser löslich wären.[1]) Ferner hat es, wie es sich unten zeigen will, für die richtige Beurteilung der Neutralisationsphänomene des Silberoxyds eine gewisse Bedeutung, dass die Resultate durch mehrere Versuche bestätigt werden.

Ich habe daher für alle acht Basen die Neutralisationswärme mit Fluorwasserstoffsäure bestimmt und dazu die oben für Strontian- und Kalkhydrat in Anwendung gebrachte Reaktion: Doppelzersetzung einer neutralen Lösung der Chloride mit einer Lösung von Fluorsilber, benutzt. Wenn diese Methode vergleichbare Resultate geben soll, muss das gebildete Fluorid vollständig gelöst bleiben und sich nur das Chlorsilber ausscheiden. Nun werden im allgemeinen die Fluoride dieser Stoffe als schwerlöslich, teilweise (*Mg, Zn, Mn, Fe*) sehr schwerlöslich im Wasser bezeichnet. Auch geben, bei hinlänglich grosser Konzentration, die neutralen Lösungen der Chloride mit einer Fluorkaliumlösung einen Niederschlag des entsprechenden Fluorids. Wenn man aber die Lösungen hinlänglich verdünnt, bleibt die Mischung bei allen Stoffen vollständig klar, mit Ausnahme des Magniumfluorids, das sich selbst in verdünnten Lösungen vollständig ausscheidet.

Durch Mischung einer neutralen Lösung der Chloride mit einer Fluorkaliumlösung in bestimmten Verhältnissen habe ich die Löslichkeit der Fluoride näher geprüft; die Lösung des Kaliumfluorids wurde zu der des Chlorids gesetzt. Es zeigte sich, dass bei einer Konzentration, die der in den calorimetrischen Versuchen benutzten entspricht:

$$2\,KF + 675\,H^2O \text{ zu } RCl^2 + 675\,H^2O,$$

man bei den sieben Fluoriden keine Trübung erhält, selbst nicht bei längerem Stehen, während das Magnesiumfluorid sich gleich und vollständig ausscheidet. Für grössere Konzentrationen ist das Verhalten verschieden.

Manganfluorür: $2\,KF$, $225\,H^2O + MnCl^2$, $225\,H^2O$ giebt geringen Niederschlag nach Verlauf einiger Minuten. $2\,KF$, $400\,H^2O + MnCl^2$, $400\,H^2O$ trübt sich gar nicht beim Stehen.

Eisenfluorür: $2\,KF$, $450\,H^2O + FeCl^2$, $450\,H^2O$ trübt sich nach 2 bis 3 Minuten, $2\,KF$, $600\,H^2O + FeCl^2$, $600\,H^2O$ erst nach längerem Stehen. Die Versuche wurden in verschlossenen Gefässen gemacht.

Fluorkobalt und Fluornickel: $2\,KF$, $200\,H^2O + RCl^2$, $200\,H^2O$ bleibt beim Stehen vollständig klar.

[1]) Therm. Unters. **1**, 438 ff.

Kupfer- und Zinkfluorid: $2KF, 250H^2O + RCl^2, 250H^2O$ trübt sich schwach nach 1 bis 2 Minuten; bei geringerer Konzentration bleibt die Mischung klar.

Kadmiumfluorid: Die Mischung hält sich auch bei starker Konzentration vollständig klar. Übrigens sind die Löslichkeitsverhältnisse dieser Verbindung ganz eigentümlich. Ich habe sie näher studiert, bin aber zu keinem sicheren Schlusse gekommen. Da indessen sehr wenig über diese Verbindung bekannt ist, sei es mir gestattet, über das, was die Beobachtung ausser Zweifel gestellt hat, hier kurz zu berichten.

1. Mischungen von ziemlich konzentrierten Lösungen neutraler Kadmiumsalze und Fluorkaliums geben keinen Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur; erhitzt man sie aber in dem Wasserbade, so setzt sich — wenig über gewöhnlicher Temperatur — ein feinkörniges Krystallpulver ab, das sich beim Erkalten nicht wieder löst. Dasselbe Verhalten zeigt eine Lösung von Kadmiumcarbonat in Fluorwasserstoffsäure, die man nur bei grossem Überschuss der Säure erhalten kann. Beim Erhitzen in dem Wasserbade gerinnt sie schon bei 25° bis 30° und setzt einen feinkörnigen Niederschlag ab. Diese Niederschläge sind im Wasser fast unlöslich, in verdünnten Mineralsäuren leichtlöslich, doch schwerlöslich in Fluorwasserstoffsäure. Löst man sie in verdünnter Salzsäure und setzt zur Lösung Ammoniak bis zu schwach saurer Reaktion, so bleibt die Lösung klar; beim Erhitzen scheidet sich wieder ein Salz vom ursprünglichen Aussehen aus. Zur Analyse dieser Präparate wurde das Kadmium als Sulfat gewogen, das Fluor als Fluorsilicium mittelst Oettels „Fluorometer“ [1]) gemessen. Ich habe gefunden:

	Gefunden:	Rechnung für CdF^2:
Kadmium:	73·95; 74·02; 74·07; 74·51; 74·38	74·67%
Fluor:	25·15	25·33%

2. Bei ganz kurzem Stehen der Lösung des Kadmiumcarbonats auf dem Wasserbade bildet sich — gleichzeitig mit dem vorhergehenden Salze — auf der Oberfläche eine Salzkruste von ziemlich grossen Krystallen, die sich unter dem Mikroskop deutlich als reguläre Oktaëder und Würfeloktaëder kennzeichnen. Beim Kochen mit Wasser geht viel mehr in Lösung, als von dem unter 1. beschriebenen Salze. Die Analyse gab:

	Gefunden:	Berechnet nach CdF^2:
Kadmium:	74·49; 74·36	74·67%
Fluor:	25·20	25·33%

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. **25**, 4. — Journ. f. pr. Chem. Neue Folge, **40**, 46.

3. Wenn man die Lösung des Kadmiumcarbonats in Fluorwasserstoffsäure nach dem Abfiltrieren der vorhergehenden Salze stark einengt, so setzt sich eine Krystallrinde sehr fest auf dem Boden der Schale ab; die mikroskopische Untersuchung zeigt Würfel. Beim Kochen mit Wasser geht sehr wenig in Lösung. Die Analyse ergab folgendes:

	Gefunden:	Rechnung für CdF^2:
Kadmium:	74·51	74·67%
Fluor:	25·28	25·33%

Die Sulfate von den Präparaten 2. und 3. wurden in Carbonate übergeführt. Diese verhalten sich ganz wie das ursprüngliche Carbonat, sie lösen sich in sehr überschüssiger Fluorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur, die Lösung setzt beim Erhitzen ein feinkörniges Salz ab u. s. w.

Es mögen diese scheinbar sich widersprechenden Verhältnisse, die ich aber durch wiederholte Versuche bestätigt habe, bis auf weitere Aufklärungen dahingestellt bleiben.

Zur Messung der Wärmetönung bei der Doppelzersetzung zwischen den Chloriden und dem Fluorsilber wurde die Zusammensetzung der Chloridlösungen durch Bestimmung sowohl der Basis als der Säure festgestellt. Nach jedem calorimetrischen Versuche wurde das Filtrat vom Chlorsilber auf Silber und Chlor geprüft und nur eine Spur der einen oder anderen Substanz gestattet. Häufig zeigte in den Doppelversuchen für dieselbe Basis das Filtrat in dem einen Versuche eine Spur von Chlor, in dem anderen eine Spur von Silber. Die neutrale Lösung des Eisenchlorürs wurde unter Kohlensäure aufbewahrt und durch Kohlensäuredruck in den Calorimeterbehälter übergeführt. Die Lösung des Fluorsilbers befand sich bei allen Versuchen im oberen, die des Chlorids im unteren Behälter.

Die Versuche gaben folgende Resultate:

$(2AgFAq,\ MCl^2Aq)$
$a = b = 450,\ q = -19{\cdot}2.$

N.	M	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
10	Mn	1/24	19·6	18·450	18·007	19·703	1324·3^c	31732^c
				18·600	18·190	19·865	1320·0^c	
11	Fe	1/24	22·4	18·765	18·862	20·292	1325·3^c	31757^c
				18·621	19·218	20·396	1321·1^c	
12	Co	1/24	22·2	18·171	18·334	19·734	1327·7^c	31967^c
				19·000	19·101	20·541	1336·2^c	
13	Ni	1/24	21·7	17·803	17·738	19·245	1322·5^c	31706^c
				18·500	18·451	19·947	1319·7^c	
14	Cu	1/24	21·2	17·952	18·282	19·598	1326·5^c	31880^c
				18·055	18·458	19·742	1330·2^c	
15	Cd	1/24	19·0	18·405	17·319	19·342	1332·4^c	31892^c
				18·495	17·757	19·600	1325·3^c	

Nr.	M	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
16	Zn	1/24	19·3	17·884	17·862	19·352	1326·4c	31836c
				17·950	17·961	19·435	1326·6c	
17	Mg	1/24	19·1	18·400	17·884	19·495	1214·1c	29050c
				18·594	18·207	19·746	1206·7c	

Man sieht, dass die sieben ersten Versuchspaare innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler dasselbe Resultat gegeben haben. Es ist dies nicht anders, als was man erwarten konnte, nachdem dasselbe für die Reaktion zwischen Chlorbaryum und den Sulfaten der Magnesiareihe gefunden ist.[1]) Der Mittelwert der sieben Zahlen ist 31825c. Wenn man von diesem die Differenz zwischen der Neutralisationswärme von Silberoxyd mit Chlor- und Fluorwasserstoffsäure oder 26618c subtrahiert, so resultiert 5207c, welcher Wert also die konstante Differenz für die Neutralisationswärme der Basen der Magnesiareihe mit Fluor- und Chlorwasserstoffsäure darstellt. Unten sind die Differenzen für die verschiedenen Stoffe und die Abweichungen vom Mittelwerte angegeben.

M	$(MO^2H^2, 2HFAq) - (MO^2H^2, 2HClAq)$	Diff. vom Mittel
Mn	5114c	— 93
Fe	5138c	— 69
Co	5349c	+ 142
Ni	5088c	— 119
Cu	5262c	+ 55
Cd	5274c	+ 67
Zn	5218c	+ 11

Die grösste Abweichung (für *Co*) beträgt nur 5 bis 6 pro mille der Neutralisationswärme.

Berechnet man nun mit Hilfe der Neutralisationswärme für Chlorwasserstoffsäure[2]) dieselbe für Fluorwasserstoffsäure, so erhält man die folgenden Werte:

M	$(MO^2H^2, 2HFAq)$
Mn	27060c
Fe	26530c
Co	26490c
Ni	27670c
Cu	20170c
Cd	25560c
Zn	25100c

[1]) Therm. Unters. **1**, 346.
[2]) Ibid. 348.

Aus den Versuchen Nr. 17 sieht man, dass die Wärmeentwickelung, welche die Doppelzersetzung zwischen Fluorsilber und Chlormagnesium begleitet, erheblich geringer ist als für die anderen Stoffe. Doch kann man wohl nicht daran zweifeln, dass für Magnesiahydrat dieselbe Differenz zwischen der Neutralisationswärme mit den beiden Säuren sich ergeben würde, wenn das Magnesiumfluorid gelöst bliebe. Die Ursache der geringeren Wärmeentwickelung ist also die Präcipitation des Magnesiumfluorids, die folglich von einer Wärmeabsorption begleitet ist, die nach dem Vorhergehenden auf -2780^c gesetzt werden kann. Ungeachtet also, dass das Magnesiumfluorid ebenso unlöslich im Wasser als das Calciumfluorid ist, hat das erste einen ebenso grossen negativen Wert, als das letzte einen positiven hat.

Die Neutralisationswärme für das präcipitierte Magnesiumfluorid bleibt nach den Versuchen Nr. 17:

$$(MgO^2H^2; 2\,HFAq)\,(MgF^2 \text{ präcipitiert}) = 30122^c = 2 \times 15061^c.$$

Für denselben Wert fand Guntz durch Doppelzersetzung zwischen Kaliumfluorid und Magnesiumsulfat 2×15140^c. Der für die Reaktion gefundene Wert sollte die Präcipitationswärme des Magnesiumfluorids repräsentieren; doch weicht er ziemlich viel von dem von mir berechneten ab.

Berechnet man unter der oben gemachten Annahme, dass für Magnesiahydrat die Differenz zwischen der Neutralisationswärme mit Fluor- und Chlorwasserstoffsäure dieselbe ist, wie für die anderen Stoffe der Magnesiareihe, d. h. 5207^c, so erhält man die Neutralisationswärme für das gelöste Magnesiumfluorid.

$$(MgO^2H^2, 2\,HFAq)\,(MgF^2 \text{ gelöst}) = 32900^c = 2 \times 16450^c,$$

d. h. fast denselben Wert wie für die Alkalien und für das Barythydrat gefunden ist. Wenn man weiter die wahrscheinliche Annahme macht, dass die Neutralisationswärme mit Fluorwasserstoffsäure für alle Basen der Magnesiareihe gleich gross ist, so gelangt man für die Fluorwasserstoffsäure zu demselben Schluss, der im allgemeinen in den „Therm. Unters.“ [1]) ausgesprochen ist: dass „die wahre Neutralisationswärme der Basen der Magnesiareihe, d. h. die Wärmetönung bei der Neutralisation der wässeriger Lösung derselben, dieselbe ist wie diejenige der Alkalien und alkalischen Erden“.

Es fragt sich nun, was die eigentliche Ursache der Wärmeentwickelung in den Versuchen Nr. 10 bis 16 ist. Es ist früher [2]) nachgewiesen,

[1]) 1, 439.
[2]) Therm. Unters. 1, 330.

dass die Präcipitationswärme des Barymsulfats ca. 5500^c beträgt, und dass sehr nahe dieselbe Wärmemenge frei wird, wenn man Sulfate der Alkalimetalle oder Metalle der Magnesiareihe mit verschiedenen Barytsalzen niederschlägt. Es stehen diese zwei Thatsachen in enger Beziehung. Da die Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden und das Barythydrat isodyname Körper sind, sollte sich bei der Doppelzersetzung keine Wärmetönung zeigen, wenn alles gelöst bleibt, und die freigewordene Wärme kann nur von der Präcipitation des Baryumsulfats herrühren. Wenn man nun annehmen dürfte, dass für Silberoxyd die Differenz zwischen der Neutralisationswärme mit den Säuren dieselbe ist wie für die Basen der Magnesiareihe, so sollte auch hier, wenn alles gelöst bliebe, die Doppelzerlegung ohne Wärmetönung vor sich gehen und man hätte dann in der konstanten Wärmeentwickelung in den Versuchen Nr. 10 bis 16 das Mass für die Präcipitationswärme von zwei Molekülen Chlorsilber. Es wäre:

$$(AgCl, Aq) = -15900^c.$$

Diese Annahme wird von den folgenden Beobachtungen unterstützt:

1. Die Differenz zwischen der Neutralisationwärme des Silberoxyds mit Schwefelsäure und Salpetersäure beträgt 3604^c oder fast ebensoviel wie für die Salze der Magnesiareihe, wo sie 3580^c beträgt.[1])

2. Die Wärmeentwickelung bei der Zersetzung von einem Molekül Silbernitrat mit Chlorkalium in wässeriger Lösung beträgt 15870^c[2]) oder genau dasselbe wie oben gefunden.

Mit der Annahme dieses Wertes bleibt die Neutralisationswärme des gelösten Chlorsilbers $42384^c - 2 \times 15900^c = 10584^c$ oder nahe dieselbe wie für Salpetersäure, für die sie 10884^c beträgt. Unter der Voraussetzung, dass die wahre Neutralisationswärme für Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure gleich sei, hat auch Thomsen früher die Lösungswärme des Chlorsilbers zu — 15750^c berechnet.[3])

Wenn man die folgenden drei sehr wahrscheinlichen Annahmen macht:

1. dass die Neutralisationswärme für Strontian- und Kalkhydrat auch für Fluorwasserstoffsäure dieselbe ist wie für Barythydrat;

2. dass die Basen der Magnesiareihe alle dieselbe wahre Neutralisationswärme besitzen und

3. dass die Lösungswärme des Magnesiahydrats gleich Null ist,

so ergeben sich aus den Untersuchungen die folgenden Resultate:

1. Die Basen der Magnesiareihe, die Alkalien und die alka-

---

[1]) Therm. Unters. **1**, 390.

[2]) Ibid. 379.

[3]) Ibid. 445; durch Druckfehler steht — 15850^c.

lischen Erden haben alle eine gleich grosse Neutralisationswärme mit Fluorwasserstoffsäure, die für ein Molekül der Säure auf 16300^c gesetzt werden kann.

2. Die Präcipitationswärme der schwerlöslichen Fluoride der alkalischen Erdmetalle haben die folgenden Werte:

Für CaF_2	2700^c
„ SrF_2	2100^c
„ BaF_2	1900^c
„ MgF_2	— 2780^c.

Wenn man weiter die wahrscheinliche Annahme macht, dass für Silberoxyd die Differenz zwischen den Neutralisationswärmen der Chlor- und Fluorwasserstoffsäure dieselbe ist, wie die der Basen der Magnesiareihe, so folgt, dass

3. die Präcipitationswärme des Chlorsilbers gleich 15900^c gesetzt werden kann.

Der unter 1. angeführte Schluss ist, wie erwähnt, nur ein spezieller Fall des in den „Therm. Unters." ausgesprochenen allgemeinen Satzes; indessen ist wohl wegen der eigentümlichen Löslichkeitsverhältnisse der Fluoride eine spezielle Nachweisung als wünschenswert zu bezeichnen.

III. Sesquifluoride von Eisen, Chrom, Vanadin und Mangan.

Zu den Sesquiverbindungen des Eisens und Chroms gesellt sich bekanntlich in vielen Beziehungen auch die des Mangans, was in der neueren Zeit auch für die Fluorverbindungen nachgewiesen ist.[1]) In einer neulich publizierten Abhandlung[2]) habe ich über einige Untersuchungen berichtet, aus welchen hervorgeht, dass auch die Fluorverbindungen von Vanadinsesquioxyd mit den entsprechenden Verbindungen der Eisengruppe, namentlich mit denen des Chroms, viele Analogien darbieten. Da das Verhalten der Oxyde der genannten Metalle zu Fluorwasserstoffsäure durchgängig ein sehr charakteristisches ist, habe ich versucht, es auch von einer anderen Seite her zu beleuchten, indem ich die thermischen Phänomene der Neutralisation untersucht habe.

Eisenfluorid.

Die Wärmeentwickelung bei ber Reaktion von Fluorwasserstoffsäure auf Eisenoxydhydrat habe ich auf verschiedenen Wegen bestimmt.

---

[1]) J. f. pr. Chem. (2) **35**, 57—82 und 161—181.
[2]) J. f. pr. Chem. (2) **40**, 44.

1. **Auflösung von Eisenoxydhydrat in Fluorwasserstoffsäure.** Eine Lösung von Eisenchlorid wurde mit der äquivalenten Menge von Natronhydrat versetzt und die Wärmetönung bei der Einwirkuug verschiedener Mengen von Fluorwasserstoffsäure auf das frisch gefällte Eisenoxydhydrat durch die folgenden Versuche gemessen:

$$[nHFAq,\ (Fe^2O^6H^6 + 6NaClAq)]$$
$$a = b = 450,\ q = 6{\cdot}1.$$

Nr.	n	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
18	2	$^1/_{24}$	18·8	19·335	19·938	20·342	645·0^c	15590^c
				19·130	19·620	20·090	654·2^c	
19	4	$^1/_{24}$	19·4	18·900	21·917	21·837	1291·0^c	30935^c
				18·980	20·203	21·006	1286·9^c	
20	6	$^1/_{24}$	17·8	17·788	18·967	20·455	1890·3^c	45461^c
				17·823	18·714	20·353	1898·0^c	
21	6·5	$^1/_{24}$	17·7	18·048	19·545	20·915	1926·0^c	46224^c
22	7	$^1/_{24}$	17·8	16·635	18·808	19·920	1995·5^c	47888^c
				17·643	19·791	20·915	1995·2^c	
23	8	$^1/_{24}$	17·5	17·940	18·125	20·242	2015·2^c	48346^c
				18·205	18·520	20·582	2013·7^c	

Die Konzentration der Flüssigkeiten ist in diesen Versuchen: $(Fe^2O^6H^6 + 6NaCl), 600H^2O$ und $nHF, 600H^2O$. Es müssen dann die gefundenen Werte für die Wärmetönung bei der Verdünnung der Chlornatriumlösung korrigiert werden. Wenn man dieses nach der Formel

$$(Na^2Cl^2\,\text{aq.}^{201}, \text{aq.}^{200}) = -332^c + 12t\ ^1)$$

thut, so wird die wahre Wärmetönung:

Für	2	Mol.	Fluorwasserstoff	15860^c
„	4	„	„	31160^c
„	6	„	„	45723^c
„	6·5	„	„	46468^c
„	7	„	„	48164^c
„	8	„	„	48607^c.

Es zeigte sich aber bei den Versuchen, dass man mit 6 Mol. Fluorwasserstoff keine vollständige Lösung erreicht, und auch mit 6·5 Mol. bleibt eine geringe Menge ungelöst zurück; erst mit 7 Mol. wurde eine vollständig klare Lösung erhalten. Der wahre Wert für 6 Mol. liegt dann wahrscheinlich zwischen den für 6·5 und 7 gefundenen. Nimmt man an,

---

[1]) Therm. Unters. **1**, 86.

dass die Erhöhung von 6 bis 7 Mol. gleich der von 7 bis 8 Mol. ist, bleibt er für 6 Mol. 47721^c. Wegen dieser Unsicherheit habe ich andere Methoden versucht.

2. Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf eine Lösung von basischem Eisenchlorid. Eine neutrale Lösung von Eisenchlorid wurde mit genau der Hälfte der äquivalenten Menge von Natronhydrat bei so grosser Verdünnung versetzt, dass kein bleibender Niederschlag entsteht. Die Wärmetönung bei der Bildung von basischem Eisenchlorid versuchte ich erst durch Neutralisation der zugesetzten Natronmenge mit Chlorwasserstoffsäure zu bestimmen. Es zeigte sich aber hier merkwürdigerweise, dass diese Reaktion, trotzdem zwei vollständig klare Lösungen auf einander wirken, erst nach längerer Zeit sich vollzieht. Die dunkelbraune Lösung verändert nicht gleich die Farbe, sondern wird nur langsam allmählich heller. Die Veränderung war nach 10 Stunden noch nicht vollendet. Auch im Calorimeter kann dieses beobachtet werden: die Temperaturerhöhung war nicht nach 1 bis 2 Minuten vollendet, indem das Thermometer in 15 Minuten von 18·295 bis 18·545 ($T = 18·3$) ging und fortwährend in der folgenden Zeit stieg. Schwefelsäure und Salpetersäure zeigten ein gleiches Verhalten.

Auch die Reaktion von Natronhydrat auf basisches Eisenchlorid vollzieht sich nicht augenblicklich. Ich versuchte dann, die Wärmetönung durch Zusatz von Eisenchlorid zu dem frisch gefällten Eisenoxydhydrat zu erhalten:

$$[Fe^2Cl^6Aq,\ (Fe^2O^6H^6 + 6\,NaClAq)]$$
$$a = b = 450,\ q = 6·1.$$

Nr.	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
24	$^1/_{24}$	18·5	18·755 18·365	18·956 18·487	18·870 18·445	18·3^c 22·8^c	493^c

Die Temperatur wurde hier fast gleich nach der Mischung konstant. Man erhält dann zwar keine vollständig klare Lösung, aber es zeigt sich, dass, wenn t_c von T nur wenig verschieden ist, das Thermometer konstant bleibt bis zu 25 Minuten nach dem Versuche; es scheint also, dass die später folgende Auflösung von keiner Wärmetönung begleitet ist. Um den daraus möglicherweise entstehenden Fehler zu eliminieren, wurde in den folgenden Versuchen die mit Natronhydrat halb neutralisierte Lösung des Eisenchlorids 5 Minuten vor der Mischung unter Rühren im Calorimeter belassen.

$$[6\,HF\,Aq,\ (Fe^2O^6H^6 + Fe^2Cl^6 + 6\,NaCl)\,Aq]$$
$$a = b = 450,\ q = 6\cdot1.$$

Nr.	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
25	$^1/_{24}$	18·9	18·920 17·965	18·100 18·383	20·612 20·302	1922·2^c 1939·9^c	46344^c

Die Zahlen der Versuche Nr. 24 bis 25, für die Wärmebindung bei der Verdünnung der Chlornatriumlösung korrigiert, geben 817^c und 46602^c; die Summe dieser oder 47419^c soll demnach die Neutralisationswärme von Eisenoxydhydrat mit Fluorwasserstoffsäure sein. Der Wert differiert um 302^c oder wenig über 6 pro mille von dem bei direkter Lösung gefundenen. Da keine von diesen zwei Methoden ganz befriedigend erscheint, habe ich noch zwei andere versucht.

3. **Bestimmung der Neutralisationswärme von Eisenchlorid vermittelst partieller Zersetzung.** Bekanntlich hat man für die drei Stoffe A, B und A' folgende Gleichung:

$$(A'B, A) - (AB, A) = (A, B) - (A', B).$$

Setzt man hier:

$$A' = H^6F^6\,300\,Aq$$
$$A = H^6Cl^6\,300\,Aq$$
$$B = F^2O^6H^6$$

so kann die Gleichung zur Bestimmung der Neutralisationswärme von Eisenfluorid dienen.

Zu einer Lösung von Eisenchlorid von der Zusammensetzung Fe^2Cl^6, $300\,H^2O$ wurde H^6F^6, $300\,H^2O$ gesetzt und die Wärmetönung durch die folgenden Versuche gemessen:

$$(6\,HF\,Aq,\ Fe^2Cl^6\,Aq)$$
$$a = b = 450,\ q = 6\cdot1.$$

Nr.	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
26	$^1/_{12}$	21·6	21·495	21·550	22·556	940·5^c	11260^c
			21·348	21·502	22·448	936·0^c	
		19·4	20·316	20·296	21·337	944·1^c	
			20·348	20·287	21·350	945·7^c	
			19·058	17·830	19·448	925·4^c	

Die Reaktion ist also von einer ziemlich grossen Wärmeentwickelung begleitet. Für die entgegengesetzte Reaktion wurde (bei derselben Konzentration) gefunden:

$(6HClAq,\ Fe^2F^6Aq)$
$a = b = 450,\ q = 6 \cdot 1.$

Nr.	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
27	$^1/_{12}$	18·0	18·692 18·812	17·554 18·214	17·850 18·254	$-236 \cdot 7^c$ $-226 \cdot 6^c$	-2780^c

Aus diesen Werten berechnet man mit Hilfe der Neutralisationswärme von Eisenchlorid [1]) nach der oben stehenden Gleichung:

$$(Fe^2O^6H^6, 6\,HFAq) = 47496^c.$$

4. Bestimmung der Neutralisationswärme durch Doppelzersetzung zwischen Lösungen von neutralem Eisenchlorid und Fluorsilber. Ich habe schliesslich auch diese Methode in Anwendung gebracht und die Wärmetönung durch die folgenden Versuche gemessen:

$(6AgFAq,\ Fe^2Cl^6Aq)$
$a = b = 450,\ q = -19 \cdot 2.$

Nr.	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
28	$^1/_{48}$	19·6	17·753 17·938	17·823 18·067	19·961 20·170	$1957 \cdot 2^c$ $1951 \cdot 9^c$	93818^c

Wird von der gefundenen Zahl dreimal die Differenz zwischen der Neutralisationswärme für Silberoxyd mit Chlor- und Fluorwasserstoffsäure oder 79854 subtrahiert, so resultiert 13964 als die Differenz zwischen der Neutralisationswärme des Eisenfluorids und der des Eisenchlorids; für letzteres beträgt sie 33456^c [2]). Demnach bleibt die Neutralisationswärme des Eisenfluorids 47420^c.

Ein Vergleich zwischen den vier nach ganz verschiedenen Methoden gewonnenen Werten für die Neutralisationswärme des Eisenoxydhydrats mit Fluorwasserstoffsäure:

Durch Lösung von Eisenoxydhydrat in Fluorwasserstoffsäure 3×15907^c
„ Einwirkung von Fluorw. auf basisches Eisenchlorid . 3×15806^c
„ partielle Zersetzung . . . . . 3×15832^c
„ Doppelzersetzung . . . . . 3×15807^c

lässt wohl keinen Zweifel über die Zuverlässigkeit der Werte der drei letzten Methoden, die fast vollkommene Übereinstimmung zeigen; die grösste Abweichung beträgt nur 3×26^c oder 1·6 pro mille der Neutralisationswärme.

[1]) Therm. Unters. **1**, 365.

[2]) Therm. Unters. **1**, 365.

Aus den vorhergehenden Versuchen ergeben sich die folgenden Werte:

n	$(Fe^2O^6H^6, n\,HFAq)$
2	15860^c
4	$2 \times$ 15580^c
6	$3 \times$ 15832^c

Demnach giebt ein Molekül Eisenoxydhydrat bei der Reaktion auf

das erste	Doppelmolekül	Fluorwasserstoff	15860^c
„ zweite	„	„	15300^c
„ dritte	„	„	16336^c

Die Neutralisationswärme ist somit ca. 42 % grösser als die mit Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Sie wächst ungefähr mit der Menge der Säure proportional.

Avidität der Fluorwasserstoffsäure dem Eisenoxydhydrat gegenüber. Die Differenz zwischen der Neutralisationswärme des Eisenfluorids und der des Eisenchlorids beträgt nach dem Vorhergehenden ca. 14000^c. Dieser erhebliche Unterschied erlaubt eine verhältnismässig genaue Messung der Avidität der Fluorwasserstoffsäure dem Eisenoxydhydrat gegenüber im Vergleich zu der der Chlorwasserstoffsäure. Bezeichnet man mit x den Bruchteil eines Moleküls Eisenchlorid, welcher in verdünnter wässeriger Lösung von 6 Mol. Fluorwasserstoffsäure zersetzt wird, so hat man nach der von Thomsen aufgestellte Aviditätsformel[1]):

$$\begin{aligned}(Fe^2Cl^6, 6\,HFAq) = x\,[&(Fe^2O^6H^6, 6\,HFAq) - (Fe^2O^6H^6, 6\,HClAq)]\\ &+ [(1-x)\,Fe^2Cl^2Aq, x\,6\,HClAq]\\ &+ [x\,Fe^2F^6Aq, (1-x)\,6\,HFAq]\\ &+ [(1-x)\,6\,HFAq, x\,6\,HClAq].\end{aligned}$$

Die Differenz, welche im ersten Glied auf der rechten Seite ausgedrückt ist, beträgt nach dem Vorhergehenden 14040^c. Wird die Summe der drei anderen Glieder rechts mit y bezeichnet, so hat man (Versuch Nr. 26):

$$11260 = x \,.\, 14040 + y.$$

Demnach wird für

$$\begin{aligned} x &= \tfrac{2}{3} \quad & y &= 1960\\ x &= \tfrac{3}{4} \quad & y &= 730\\ x &= \tfrac{4}{5} \quad & y &= 28 \end{aligned}$$

Es ist nun nicht sehr wahrscheinlich, dass y eine erhebliche Grösse hat. Ich habe daher die Wärmetönung der verschiedenen Reaktionen

[1]) Therm. Unters. **1**, 113.

versuchsweise für $x = \frac{3}{4}$ und $x = \frac{4}{5}$ gemessen. Die Versuche gaben die folgenden Resultate:

$(n\,HCl\,Aq,\ Fe^2Cl^6\,Aq)$
$a = b = 450,\ q = 6{\cdot}1.$

Nr.	n	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
29	18	$^1/_{36}$	18·3	18·655 18·680	18·352 18·285	18·546 18·530	46·2^c 51·2^c	1753^c
30	24	$^1/_{48}$	18·3	18·425 18·440	18·298 18·244	18·405 18·385	46·3^c 46·1^c	2218^c

Die Konzentration ist hier etwas grösser als in den Versuchen Nr. 26 und 27. Die Wärmeentbindung stammt nur scheinbar von der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Eisenchlorid. Es ist nämlich die Verdünnung der Säure von einer Wärmeentwickelung begleitet, für welche früher [1]) gefunden ist:

$$(H^2Cl^2\,\text{aq.}^{100}, \text{aq.}^{100}) = 74^c + 8{\cdot}7t.$$

Daraus berechnet man

für Nr. 29 2115^c,
„ „ 30 2809^c.

Die wirkliche Wärmetönung wird dann:

$$(Fe^2Cl^6Aq, 18\,HCl\,Aq) = -362^c,$$
$$(Fe^2Cl^6Aq, 24\,HCl\,Aq) = -591^c.$$

In den folgenden Versuchen ist die Konzentration genau dieselbe wie in Nr. 26 und 27.

$(n\,HCl\,Aq,\ HF\,Aq)$
$a = b = 450,\ q = 6{\cdot}1.$

Nr.	n	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
31	3	$^1/_8$	18·5	18·457 18·780	18·608 19·005	18·572 18·941	41·3^c 49·1^c	362^c
32	4	$^1/_{10}$	18·5	18·698 17·945	18·900 18·302	18·835 18·155	37·9^c 33·0^c	354^c

$(n\,HF\,Aq,\ Fe^2F^6\,Aq)$
$a = b = 450,\ q = 6{\cdot}1$

Nr.	n	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
33	2	$^1/_{16}$	18·5	18·475 18·500	18·485 18·485	18·496 18·506	20·6^c 18·5^c	313^c
34	1·5	$^1/_{15}$	18·1	18·398 18·395	17·693 17·997	18·055 18·205	18·2^c 16·2^c	258^c

[1]) Therm. Unters. 1, 83.

Die Wärmeentwickelung in den Versuchen Nr. 31 und 32 stammt wahrscheinlich nur von der Verdünnung der Chlorwasserstoffsäure; die Verdünnung der Fluorwasserstoffsäure ist nach den Untersuchungen von Guntz für geringere Konzentrationen als 1 Mol. Fluorwasserstoff in 12 Mol. Wasser von keiner Wärmetönung begleitet.

Berechnet man nach der Formel S. 414 aus den gefundenen Zahlen die verschiedenen Werte für y, so bleibt:

$$\text{für } x = \tfrac{3}{4} \qquad y = 687,$$
$$\text{„ } x = \tfrac{4}{5} \qquad y = 513.$$

Es stimmt also für $x = \frac{3}{4}$ die gefundene Zahl sehr gut mit der berechneten überein; die Differenz beträgt nur 43^c oder weniger als 1 pro mille der Neutralisationswärme.

Statt der Reaktion der zwei Säuren aufeinander, die in den Versuchen Nr. 31 und 32 gemessen ist, wäre es vielleicht korrekter, die Wärmetönung bei Einwirkung von $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{5}$ mit Eisenoxydhydrat neutralisierter Chlorwasserstoffsäure auf bezw. $\frac{3}{4}$ und $\frac{4}{5}$ neutralisierter Fluorwasserstoffsäure zu messen, in Analogie mit dem Verfahren von Thomsen bei seiner Untersuchung über die Grösse der partiellen Zersetzung bei verschiedener Temperatur und verschiedenem Verdünnungsgrade.[1]) Für den Wert von x, welcher den wirklichen Verhältnissen entspricht, kann keine chemische Reaktion stattfinden und somit keine andere Wärmetönung als die, welche durch die Verdünnung der Chlorwasserstoffsäure entsteht. Setzt man:

$$x\,(Fe^2F^6Aq^{300}) = a; \quad (1-x)\,(Fe^2Cl^6Aq^{300}) = c;$$
$$(1-x)\,(H^6F^6Aq^{300}) = b; \quad x\,(H^6Cl^6Aq^{300}) = d,$$

so soll sein:

$$(a,b) + (c,d) + (ab,cd) = (a,d) + (b,c) + (ad,bc),$$

denn der endliche Zustand der Lösung bleibt derselbe für beide Seiten der Gleichung. Nach den Versuchen wird (mit Weglassung der letzten Glieder):

	für $x = {}^3/_4$	für $x = {}^4/_5$
die Summe links	673	650
„ „ rechts	730	28

Man sieht, dass auch nach dieser Berechnung (in welcher freilich die veränderte Konzentration in den Versuchen Nr. 29 und 30 ein wenig störend wirkt) Übereinstimmung für $x = \frac{3}{4}$ stattfindet.

Wenn man also 1 Mol. Eisenoxydhydrat mit 6 Mol. Chlorwasserstoff und 6 Mol. Fluorwasserstoff in verdünnter wässe-

[1]) Therm. Unters. **1**, 128.

riger Lösung mischt, bildet sich $\frac{3}{4}$ Eisenfluorid und $\frac{1}{4}$ Eisenchlorid; oder mit anderen Worten: Die Avidität der Fluorwasserstoffsäure ist dem Eisenoxydhydrat gegenüber dreimal so gross als die der Chlorwasserstoffsäure.

Die Avidität der Fluorwasserstoffsäure dem Natronhydrat gegenüber ist früher zu 0·05 bestimmt worden, wenn man die der Chlorwasserstoffsäure zu 1 setzt. Das Verhalten der Fluorwasserstoffsäure zum Eisenoxydhydrat hat somit einen ganz verschiedenen Charakter.

Das genannte Verhältnis ändert sich wahrscheinlich nicht unbedeutend mit der Temperatur. Die braune Lösung des Eisenchlorids wird wohl mit Säuren, wie Schwefelsäure oder Salpetersäure, heller, aber nur mit Fluorwasserstoffsäure — in angemessenen Verhältnissen und Konzentrationen — erhält man eine ganz farblose Lösung, so z. B. in den Versuchen Nr. 26. Wird die in diesen Versuchen erhaltene Michung erwärmt, so beginnt sie schon bei ca. 35° einen gelben Schimmer anzunehmen. Bei höherer Temperatur nimmt die Farbe an Intensität zu und wird bei der Siedehitze dunkel zitronengelb. Beim Erkalten wird die Lösung wieder farblos. Setzt man zu der bei gewöhnlicher Temperatur ungefärbten Lösung so viel Eisenchlorid, dass sie eben deutlich gelb gefärbt wird (wozu eine verhältnismässig grosse Menge erforderlich ist) und kühlt sie ab, so wird sie bei ca. 8° wieder farblos; beim Erwärmen auf gewöhnliche Temperatur färbt sie sich wieder. Die partielle Zersetzung des Eisenchlorids scheint also beim Erkalten weiter zu gehen, beim Erwärmen abzunehmen.

Aus den Versuchen Nr. 33 bis 34 geht hervor, dass die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf neutrales Eisenfluorid von einer geringen Wärmeentwickelung begleitet ist. Für 6 Mol. Fluorwasserstoffsäure wurde gemessen:

$$(6\,HF\,Aq.\ Fe^2F^6\,Aq)$$
$$a = b = 450,\ q = 6\cdot1.$$

Nr.	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
35	$^1/_{24}$	18·3	18·498 18·505	18·203 18·500	18·395 18·550	48·0^c 49·3^c	1168^c

Diese geringe Wärmeentwickelung entspricht wahrscheinlich der partiellen Bildung eines Wasserstoff-Eisenfluorids. Auch Bor scheint eine solche Verbindung in wässeriger Lösung bilden zu können,[1]) und von Aluminium hat Deville gleichfalls Verbindungen dieser Art neulich dargestellt.[2])

[1]) Therm. Unters. **2**, 421. [2]) Ann. chim. phys. (3) **61**, 329.

Chromfluorid.

Die Wärmetönung bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Chromoxydhydrat wurde durch Zersetzung von Chromfluorid mit Natronhydrat bestimmt. Das Chromfluorid wurde durch Lösung von reinem Chromoxydhydrat in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure dargestellt, das Salz mit kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst, getrocknet und im Wasser von gewöhnlicher Temperatur gelöst.

Die Versuche gaben die folgenden Resultate:

$$(m\,NaOHAq,\ Cr^2F^6Aq)$$
$$a = b = 450,\ q = 6\cdot1.$$

Nr.	m	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
36	6	$^1/_{24}$	20·2	18·908	18·874	21·060	1979·4^c	47376^c
				19·040	19·057	21·206	1968·7^c	
37	6	$^1/_{24}$	18·1	18·048	18·065	20·210	1965·0^c	47228^c
				18·010	18·080	20·205	1970·7^c	
37	4	$^1/_{24}$	18·7	18·400	18·465	20·040	1468·1^c	35154^c
				18·360	18·370	19·965	1461·6^c	
39	2	$^1/_{24}$	18·7	18·600	18·525	19·400	768·3^c	18439^c
40	2	$^1/_{36}$	18·7	18·555	18·548	19·105	509·7^c	18349^c

Die Versuche Nr. 36 sind mit einer anderen Lösung als die übrigen angestellt. Aus dem Mittelwerte von Nr. 36 und 37 berechnet man die Neutralisationswärme zu 50330^c. Die Werte für die partielle Neutralisation erhält man aus der Gleichung:

$$(Cr^2O^6H^6, (6-m)\,HFAq) = (Cr^2O^6H^6, 6\,HFAq) + (Cr^2F^6Aq, m\,NaOHAq) - m(NaOHAq, HFAq),$$

die mit den in Nr. 38 bis 40 gefundenen Werten, wenn $n + m = 6$, das Folgende giebt:

n	$(Cr^2O^6H^6,\ n\,HFAq)$
2	20396^c
4	2×18090^c
6	3×16777^c

Demnach giebt 1 Mol. Chromoxydhydrat bei der Reaktion auf:

das erste	Doppelmolekül	Fluorwasserstoff	20396^c
„ zweite	„	„	15784^c
„ dritte	„	„	14150^c

Die Wärmeentwickelung ist also etwas grösser, als die für Eisenfluorid gefundene und nicht ganz der Säuremenge proportional. Ein

Überschuss von der Säure bringt auch hier eine kleine Erhöhung der Wärmeentwickelung hervor.

$(6\,HF\,Aq,\ Cr^2F^6\,Aq)$
$a = b = 450,\ q = 6 \cdot 1.$

Nr.	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
41	$^1/_{24}$	20·4	18·803 19·000	19·003 19·161	18·916 19·095	17·3^c 18·5^c	426^c

Eine Vergleichung zwischen der Neutralisationswärme von Eisen- und Chromoxydhydrat mit Chlor- und Fluorwasserstoffsäure zeigt folgende Zahlen:

	Neutralisationswärme mit Fluorw.	Neutralisationswärme mit Chlorw.	Differenz
Eisenoxydhydrat	3×15832^c	3×11152^c	3×4680
Chromoxydhydrat	3×16777^c	3×13733^c	3×3044

Es zeigt sich also hier so wenig, wie bei Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, eine konstante Differenz zwischen den Neutralisationswärmen der Säuren.

Vanadinsesquifluorid.

Für die Darstellung und das Verhalten dieses Fluorids verweise ich auf die oben genannte Abhandlung.[1]) Zur Bestimmung der Neutralisationswärme wurde das Fluorid gleich nach der Darstellung in Wasser von gewöhnlicher Temperatur gelöst und die Lösung mit verschiedenen Mengen von Natronhydrat versetzt. Mit 6 Molekülen wird sie vollständig zersetzt. Wenn kein Überschuss des Alkalis vorhanden ist, bleibt das Aussehen des gefällten Oxydhydrats eine geraume Zeit lang unverändert; bei einem Überschuss absorbiert es bald Sauerstoff und wird dunkler.

Es wurde gefunden:

$(m\,NaOH\,Aq,\ V^2F^6\,Aq)$
$a = b = 450,\ q = -6 \cdot 1.$

Nr.	m	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
42	2	$^1/_{36}$	19·9	19·232 19·288	19·154 19·268	19·703 19·797	458·2^c 466·1^c	16637^c
43	4	$^1/_{36}$	20·0	19·475 19·540	19·455 19·515	20·455 20·515	894·6^c 892·3^c	32164^c
44	6	$^1/_{36}$	20·6	19·995 20·397	20·008 20·365	21·402 21·766	1267·9^c 1254·0^c	45394^c

[1]) J. f. pr. Chem. (2) **40**, 48.

Demnach bleibt $(V^2O^6H^6, 6\,HFAq) = 52238^c$. Die Werte für die partielle Neutralisation berechnet man wie oben für das Chromxydhydrat angegeben $(m + n = 6)$ zu:

n	$(V^2O^6H^6, n\,HFAq)$
2	19314^c
4	2×18166^c
6	3×17413^c

Demnach giebt ein Molekül Vanadinsesquioxydhydrat mit dem

ersten Doppelmolekül Fluorwasserstoff		19314^c
zweiten	„	„ 17017^c
dritten	„	„ 15907^c

Die Neutralisationswärme ist somit hier noch grösser als beim Eisen und Chrom. Wie beim letzteren Metalle wächst die Wärmeentwickelung nicht der Säuremenge proportional, sondern ist am grössten für das erste Doppelmolekül und nimmt ab für die folgenden.

Den Versuch mit 6 Mol. Natronhydrat habe ich mit dem Ammonium-Vanadinsesquifluorid, $6\,NH_4F, V_2F_6$,[1]) das ziemlich leichtlöslich in Wasser ist, wiederholt:

$$(6\,NaOHAq,\ Am^6V^2F^{12}Aq)$$
$$a = b = 450,\ q = -6{\cdot}1.$$

Nr.	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
45	$^1/_{36}$	22·1	21·347 21·455	21·403 21·658	22·750 22·935	$1244{\cdot}5^c$ $1246{\cdot}9^c$	44845^c

Die Differenz zwischen diesem Werte und dem in den Versuchen mit dem freien Fluorid gefundenen (Nr. 44) beträgt 549^c und sollte der kleinen Wärmetönung für die Reaktion $(V^2F^6Aq, 6\,AmFAq)$ entsprechen, die indessen nur mit geringer Genauigkeit bestimmt ist.

Die Einwirkung des Fluorwasserstoffs auf das neutrale Fluorid ist auch hier von einer geringen Wärmeentwickelung begleitet.

$$(6\,HFAq,\ V^2F^6Aq)$$
$$a = b = 450,\ q = 6{\cdot}1.$$

Nr.	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
46	$^1/_{24}$	20·6	20·695 20·615	20·270 20·358	20·503 20·515	$26{\cdot}8^c$ $33{\cdot}3^c$	721^c

[1]) J. f. pr. Ch. (2) **40**, 51.

Mangansesquifluorid.

Diese Verbindung ist von Christensen[1]) näher untersucht worden und hat nach ihm die Zusammensetzung $Mn_2F_6, 6H_2O$, also dem Vanadinsesquifluorid entsprechend. Bei der Darstellung etwas grösserer Mengen des Salzes bemerkte ich, dass es eine ausgeprägte Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen zeigt, indem bei ruhigem Stehen der abgedampften Lösung nur ein Teil des Salzes gleich auskrystallisiert; beim Schütteln oder Eingiessen in eine andere Schale erstarrt die Mutterlauge zu einem dicken Brei von kleinen Krystallen. Das Salz verwittert vollständig, d. h. verliert alles Wasser beim Stehen über konzentrierter Schwefelsäure. In zwei Versuchen fand ich 0·45% und 0·62% Wasser. Christensen fand in dem über Schwefelsäure verwitterten Präparat 16·09% wirksames Fluor; die Rechnung für das wasserfreie Salz ist 16·51%.

Dieses Fluorid unterscheidet sich von den drei anderen Sesquifluoriden dadurch, dass es durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur zersetzt wird. Ich habe mich daher begnügen müssen, die Wärmeentwickelung für die totale Neutralisation zu messen, indem ich 1 Mol. Fluorid in 3 Mol. Fluorwasserstoff + 600 Mol. Wasser gelöst habe und diese Lösung teils mit $3HF + 1200H^2O$, teils mit $6NaOH + 1200H^2O$ vermischte. Nimmt man an, dass die Wärmetönung bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf das neutrale Fluorid gleich gross für die drei ersten und die drei folgenden Moleküle Fluorwasserstoff ist — was gewiss keinen sehr grossen Fehler verursacht — kann man aus diesen Versuchen die Neutralisationswärme berechnen.

Die Versuche gaben die folgenden Resultate:

$$[(Mn^2F^6 + 3HF)Aq,\ 3HFAq]$$
$$a = 300,\ b = 600,\ q = -19{\cdot}2.$$

Nr.	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
47	$^1/_{36}$	21·0	18·798	18·619	18·693	0·8°	−11°
			18·550	18·215	18·334	−5·1°	
			19·195	18·769	18·928	4·0°	

Die Wärmetönung ist hier so gering, dass sie ohne merkliche Fehler gleich Null gesetzt werden kann. Für die Wärmeentwickelung bei der Zersetzung mit Natronhydrat wurde gefunden:

[1]) J. f. pr. Ch. (2) **35.**

$$[(Mn^2F^6 + 3HF)Aq,\ 9NaOHAq]$$
$$a = 300,\ b = 600,\ q = -19{\cdot}2.$$

Nr.	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
48	$^1/_{36}$	21·7	18·230	17·663	20·755	2629·9c	94824c
			18·945	18·262	21·397	2634·2c	
			18·730	18·366	21·400	2638·0c	

Aus diesem Werte berechnet man die Neutralisationswärme des Manganfluorids zu:

$$(Mn^2O^6H^6, 6HFAq) = 51624^c,$$

welcher Wert nicht sehr weit von dem für das Chrom- und Vanadinfluorid gefundenen liegt.

Ich fasse die Resultate der Untersuchungen über die Sesquifluoride zusammen:

1. Die Neutralisationswärmen der Sesquifluoride von Eisen, Chrom, Vanadin und Mangan haben die folgenden Werte:

M	$(MO^6H^6, 6HFAq)$
Fe	3×15830^c
Cr	3×16780^c
V	3×17410^c
Mn	3×17210^c

2. Die Wärmeentwickelung bei der Einwirkung verschiedener Mengen von Fluorwasserstoffsäure ist bei Eisenoxydhydrat bis auf 6 Mol. der Säuremenge proportional; bei den Oxydhydraten des Chroms und Vanadins nimmt sie mit wachsender Säuremenge etwas ab.

3. Die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf die neutralen Fluoride des Eisens, Chroms und Vanadins ist von einer geringen Wärmeentwickelung begleitet, während für das Manganfluorid die Wärmetönung gleich Null gesetzt werden kann.

4. Die Avidität der Fluorwasserstoffsäure dem Eisenoxydhydrat gegenüber ist dreimal so gross als die der Chlorwasserstoffsäure.

Kopenhagen, Universitäts-Laboratorium.

Entgegnung auf eine Bemerkung des Herrn E. Conrady.

Von

H. Landolt.

Wie ich soeben ersehe, spricht Herr Conrady in seiner Bd. III dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung über die Berechnung der Atomrefraktionen für Natriumlicht, Seite 212, von einem „rechnerischen Versehen", welches ich bei der von mir früher[1]) gegebenen Ableitung des Refraktionswertes für CH_2 aus den homologen Reihen der Alkohole, Aldehyde und Säuren begangen haben soll. Infolge des Umstandes, dass in den betreffenden Tabellen die Differenzen zwischen den Molekularrefraktionen der einzelnen Glieder angeführt sind, glaubt Herr Conrady, es sei als Wert für CH_2 einfach das arithmetische Mittel jener Zahlen genommen worden, und er macht nun ausführlich auf den bekannten Umstand aufmerksam, dass bei dieser Rechnungsweise bloss die beiden Endglieder der Reihe in das Resultat eingehen, während die übrigen sich aufheben.

Meine Zahlen sind jedoch nicht auf diesem Wege berechnet worden, sondern vielmehr so, dass durch Kombination jedes Gliedes der Reihe mit sämtlichen andern die Differenz für CH_2 abgeleitet, und aus der so erhaltenen, $^1/_2\, n\,(n-1)$ betragenden Anzahl von Werten das Mittel genommen wurde. Es verschwindet hier bei einer Reihe mit einer ungeraden Zahl von Gliedern bloss der Einfluss des mittelsten, wie dies auch bei Anwendung der sonst gebräuchlichen Rechnungsformel[2]) der Fall ist, mit welcher das obige Verfahren im Wesentlichen übereinstimmt.

Giebt man nun die Refraktionswerte für CH_2 bloss auf zwei Dezimalstellen an, so führt bei den Reihen der Alkohole und Säuren die richtige und mangelhafte Berechnungsweise zu den gleichen Zahlen; bei den

[1]) Lieb. Ann. **213**, 100.

[2]) Siehe z. B. Kohlrauschs Leitfaden der prakt. Physik. 4. Aufl. S. 16.

Aldehyden dagegen resultiert mit Bezug auf den Brechungsexponenten n_C richtig gerechnet der Wert 4·57, wie er in meiner Abhandlung steht, während das von Herrn Conrady vorausgesetzte falsche Verfahren bloss 4·54 liefern würde. Ebenso müsste, wenn dessen Ansicht zutreffend wäre, das auf n_A sich beziehende Mittel 4·46 statt 4·48 betragen.

Ein rechnerisches Versehen ist daher bei der Ableitung des von mir gegebenen Refraktionswertes für CH_2 nicht vorgekommen.

Berlin, Juli 1889.

Referate.

20. Calorimetrische Untersuchungen von C. Dieterici (Wied. Ann. **37**, 494—508. 1889). Der Verfasser bestimmt die Verdampfungswärme des Wassers bei 0°, indem er dasselbe in ein Eiscalorimeter bringt, und durch eine Luftpumpe die Wasserdämpfe fortnimmt. Unter der Voraussetzung, dass einer „mittleren" Calorie 15·44 mg Quecksilber entsprechen, ergab sich die Verdampfungswärme des Wassers gleich 597·06 [1]), 596·69, 596·40, 596·86, im Mittel 596·80 cal. Aus Regnaults Beobachtungen ergiebt sich 606·7. Unter der Annahme der Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes für Wasserdampf berechnet Wüllner 589 cal.

Ein Versuch, die Verdampfungswärme des Eises zu ermitteln, führte zu keinem Ergebnis. *W. O.*

---

21. Thermoströme zwischen Zinkamalgam und Zinkvitriol von K. A. Brander (Wied. Ann. **37**, 457—462. 1889). Es wurde die Frage aufgestellt, ob die fraglichen thermoelektromotorischen Kräfte dem Temperaturunterschiede proportional seien oder nicht. Für einen Temperaturunterschied von 20° fand Proportionalität statt; darüber hinaus schien die elektromotorische Kraft etwas schneller zuzunehmen, als die Temperatur. *W. O.*

---

22. Zerstäuben der Körper durch das ultraviolette Licht von Ph. Lenard und M. Wolff (Wied. Ann. **37**, 443—456. 1889). Die Verfasser weisen auf verschiedene Weise nach, dass die in neuerer Zeit so vielfach untersuchten aktinoelektrischen Erscheinungen sich zum grössten Teil darauf zurückführen lassen, dass unter dem Einflusse ultravioletten Lichtes die „aktiven" Stoffe zerstäuben, indem sich negativ geladene Teilchen von ihrer Oberfläche loslösen. *W. O.*

---

23. Beiträge zur Elektrochemie und Thermochemie einiger organischer Säuren von H. Jahn (Wied. Ann. **37**, 408—443. 1889). Bei der Elektrolyse von Natriumformiat entsteht Wasserstoff und Kohlensäure. Es wurde die Elektrolyse im Eiscalorimeter vorgenommen, wodurch die Zersetzungswärme der Ameisensäure berechnet werden konnte.

Um möglichste Genauigkeit zu erreichen, bestimmte der Verfasser die Reduktionskonstante elektrischer Energie auf Calorieen und fand 0·2364, übereinstimmend mit dem von Dieterici gegebenen Werte 0·2356. Die Verbrennungswärme der Ameisensäure ergab sich demnach zu 628·7 *K*. Ein Versuch mit wässeriger Ameisensäure ergab 626·9 *K*. Die Zahlen bestätigen die Ergebnisse von Thomsen und Berthelot, entfernen sich aber von der Stohmanns.

Essigsaures Natron giebt Kohlensäure und Äthan in Verhältnissen, welche von der Stromdichte abhängen. Einige Versuche im Eiscalorimeter, bei denen die entwickelten Gase analysiert wurden, ergaben die Verbrennungswärme der

---

[1]) Auf S. 500 des Originals ist als Mittelwert durch einen Druckfehler 567·06 gegeben.

flüssigen Essigsäure zu 2088 *K*, in guter Übereinstimmung mit den Zahlen von Favre und Silbermann und von Stohmann.

Propionsaures Natron giebt bei der Elektrolyse Wasserstoff, Äthylen und etwas Butan neben Kohlensäure. Thermische Versuche wurden nicht ausgeführt.

Oxalsaures Natron gab Kohlensäure und Wasserstoff. Calorimetrische Versuche führen zur Zahl 745·5 *K* für die Verbrennung der gelösten Oxalsäure; für die der festen, wasserfreien Säure 605·3 *K*. Die Zahl stimmt wiederum mit Thomsens Wert, weicht aber von der ab, welche Stohmann gegeben hat. *W. O.*

---

24. Über die Methode der Verbrennung organischer Substanzen in Sauerstoff bei hohem Drucke von F. Stohmann, Cl. Kleber und H. Langbein (Journ. f. pr. Ch. (2) **39**, 503—537. 1889). Die Verfasser beschreiben mit allen erforderlichen Einzelheiten die Ausführung von calorimetrischen Verbrennungen in der calorimetrischen Bombe von Berthelot, und geben einen genauen Bericht über die Ermittelung der bei den Versuchen zur Geltung kommenden Hilfsgrössen und Konstanten.

Zum Schlusse wird eine Reihe von 17 Verbrennungsversuchen mit Phtalsäureanhydrid mitgeteilt, welche, mit verschiedenen Wassermengen im Calorimeter ausgeführt, 5299 und 5300 cal. als Mittel jeder der beiden Reihen ergaben. Die äussersten Werte sind 5312 und 5285, eine ungewöhnlich gute Übereinstimmung. *W. O.*

---

25. Über die spezifische Wärme der Lösungen von E. Mathias (Journ. de Phys. (2) **8**, 204—222. 1889). Der Verfasser giebt eine weitere Ausführung der früher (**3**, 971) von ihm aufgestellten Beziehung, und belegt sie mit zahlreichen Beispielen, welche meist eine vortreffliche Übereinstimmung erkennen lassen. Die einzige erhebliche Ausnahme bildet das Zinkchlorür.

Zum Schluss wird eine Tabelle über den Wert der Konstanten a und b der Formel

$$\gamma_n = \frac{a + n}{b + n} c$$

gegeben, wo n die Zahl der Wasseräquivalente auf ein Äquivalent des gelösten Stoffes und c die spezifische Wärme des Lösungsmittels ist. *W. O.*

---

26. Die Siedepunkte von Natrium und Kalium von E. P. Perman (Journ. Chem. Soc. 1889, 326—328). Die Metalle wurden in eisernen, mit Thon beschlagenen Kolben zum Sieden gebracht; in den Dampf wurden gläserne Kugeln, die in Kapillaren ausliefen, gebracht, und nach erfolgter Erwärmung zugeschmolzen. Dieselben wurden nach dem Erkalten gereinigt, gewogen, unter Wasser geöffnet, wieder gewogen, und schliesslich mit Wasser vollständig angefüllt gewogen, woraus sich die Temperatur in leicht zu übersehender Weise ergab. Die Siedepunkte sind:

Natrium	742°
Kalium	667°

W. O.

Über die Wirkungsweite der Molekularkräfte.

Von

B. Galitzine.

Nach den gewöhnlichen Anschauungen, welche auf dem Gebiete der Molekularphysik gegenwärtig herrschen, üben zwei Nachbarteilchen der Materie nur dann eine Wirkung aufeinander aus, wenn ihre gegenseitige Entfernung sehr klein ist und zwar kleiner als eine bestimmte Grösse, welche man als Radius der Wirkungssphäre oder kürzer Wirkungsweite der Molekularkräfte zu bezeichnen pflegt. Aus dieser Annahme hat Laplace die Theorie der Kapillarität entwickelt, und in der That zeigt sich für manche Untersuchungen die Betrachtung der Wirkungsweiten als sehr fruchtbar, indem die Einführung dieser Grösse das Problem zuweilen in ganz erheblicher Weise vereinfacht. Zum Beispiel bei der Berechnung der Wirkung, welche auf ein Molekül durch Nachbarmoleküle ausgeübt wird, braucht man bei dieser Annahme nur diejenigen Teilchen in Betracht zu ziehen, welche innerhalb der sogenannten Wirkungssphäre sich befinden, denn alle anderen Moleküle üben keine Wirkung mehr aus.

Obgleich in verschiedenen Fällen die Kenntnis dieser Grösse von Wichtigkeit und Nutzen ist, sind wir trotzdem über die Natur der Wirkungsweite noch sehr im Dunkeln. Es sind Versuche gemacht worden, die Grösse oder, besser gesagt, die Grössenordnung der Wirkungsweiten näher festzustellen,[1]) aber jedenfalls sind diese Bestimmungen mit einer grossen Unsicherheit behaftet.

Es handelt sich im folgenden nicht um die Bestimmung der absoluten Grösse der Wirkungssphären, sondern nur um eine nähere Feststellung der Eigenschaften derselben und insbesondere die Beantwortung der Frage, wie die Wirkungsweite von einem Körper zum andern variiert.

Was diese letzte Frage betrifft, so hat schon van der Waals[2]) zwei Grundhypothesen aufgestellt.

---

[1]) Man sehe zum Beispiele: Van der Waals, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Übersetzung von F. Roth. Leipzig 1881. S. 107. Auch Quincke. Pogg. Ann. **137**, 402.

[2]) Die Kontinuität etc. S. 165.

Nach der ersten Hypothese soll die Wirkungsweite, welche wir durch ϱ bezeichnen wollen, für alle Körper dieselbe sein. Also:

$$\varrho = \text{Konst.} \qquad \text{(I)}$$

Die zweite Hypothese setzt die Wirkungsweiten den linearen Dimensionen der Moleküle direkt proportional. Also:

$$\varrho = \text{Konst.}\, l, \qquad \text{(II)}$$

wenn wir mit l den Halbmesser eines Moleküls des betreffenden Körpers bezeichnen.

Diese beiden Hypothesen führen zu zwei verschiedenen Theorien der Kapillarität, welche uns zugleich das Mittel geben, die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Natur des Körpers näher festzustellen. Ist nämlich die doppelte Oberflächenspannung $= H$, die absolute kritische Temperatur $= T_1$ und der kritische Druck der betreffenden Substanz $= p_1$, so lässt sich, bei Zugrundelegen der ersten der beiden Hypothesen (nämlich, dass ϱ für alle Körper konstant ist), die folgende Gleichung, welche jedoch nur für übereinstimmende Zustände der zu vergleichenden Körper gilt, mit Leichtigkeit ableiten:

$$H = \text{Konst.}\, p_1.$$

Das heisst: in übereinstimmenden Zuständen sind die Oberflächenspannungen verschiedener Flüssigkeiten ihren kritischen Drucken direkt proportional. Hier ist auf die Worte „in übereinstimmenden Zuständen" ein besonderes Gewicht zu legen, denn nach den neueren Anschauungen ist eine rationelle Vergleichung der Eigenschaften verschiedener Körper nur in übereinstimmenden Zuständen möglich.

Die zweite Hypothese, nach welcher die Wirkungsweiten den linearen Dimensionen der Moleküle proportional sein sollten, führt zu dem folgenden Ausdrucke für die Oberflächenspannung:

$$H = \text{Konst.}\, (p_1^{\,2}\, T_1)^{1/3}.$$

Das heisst: in übereinstimmenden Zuständen sind die Oberflächenspannungen verschiedener Flüssigkeiten proportional dem Produkte aus der absoluten kritischen Temperatur und dem Quadrate des kritischen Druckes, das Ganze erhoben zur Potenz ein Drittel.

Van der Waals hat beide Hypothesen an Zahlenbeispielen geprüft, um zu ermitteln, welche von den beiden die richtige ist; es hat sich aber dabei nichts Entschiedenes herausgestellt, was uns Anlass geben könnte, einer von ihnen den Vorzug zu geben.

In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich durch Zusammenstellung

[1]) Wied. Ann. **35**, 200. 1888.

einiger theoretischen Betrachtungen mit einem von Bartoli aufgestellten Gesetze gezeigt, dass die spezifische Wärme einer Flüssigkeit in erster Annäherung als Funktion ihrer Wirkungsweite sich darstellen lässt. Da aber die spezifische Wärme keine eigentliche Konstante ist, sondern sich allgemein von einem Körper zum andern ändert, so kann auch die Wirkungsweite keine Konstante sein und somit muss die erste van der Waalssche Hypothese als unzulässig betrachtet werden. Das würde man auch wohl leicht a priori zugeben, da es schwer zu denken ist, dass für Körper mit verschiedenen Massen der anziehenden Moleküle die Wirkungsweiten trotzdem die gleichen wären. Damit ist es aber noch nicht gesagt, dass die zweite Hypothese die richtige ist.

Die vor kurzem veröffentlichten sehr wertvollen Versuche Nadeschdins[1]) über den kritischen Zustand verschiedener Ester fetter Säuren haben mir Anlass gegeben, die Frage nach der Abhängigkeit der Wirkungsweite von der Natur des betreffenden Körpers aufzunehmen. Diese Versuche stellen ein ziemlich reiches und, was von besonderer Wichtigkeit ist, vergleichbares Material zur Verfügung, welches einige interessante Schlüsse zu ziehen gestattet. Die Art und Weise, wie ich dieses Material zur Bestimmung der Wirkungsweiten verwendet habe, werde ich kurz beschreiben. Die Methode weicht von derjenigen, welche bereits van der Waals zur Bestimmung der absoluten Grösse der Wirkungsweiten angewandt hat, nicht wesentlich ab; deshalb verweise ich, was verschiedene Einzelheiten betrifft, auf die früher zitierte Originalabhandlung van der Waals'.

Bezeichnen wir den sogenannten inneren Molekulardruck einer Flüssigkeit mit K. Die Ursache dieses Druckes liegt bekanntlich in der anziehenden Wirkung, welche die in der Nähe der freien Oberfläche liegenden Moleküle aufeinander ausüben. Von dort aus pflanzt sich dieser Druck durch die ganze Flüssigkeit hindurch. Was die absolute Grösse dieses Druckes anbelangt, so haben van der Waals und neuerdings Stefan[2]) gezeigt, dass er einige tausende Atmosphären erreichen kann, aber bis jetzt giebt es keine experimentelle Methode, diesen Druck direkt zu ermitteln. Was wir bei Kapillaritätserscheinungen beobachten, sind nur sehr kleine Änderungen, welche in diesem normalen Molekulardrucke durch die Krümmung der freien Oberfläche hervorgebracht werden, woraus wir nichts über den absoluten Wert des gesamten Molekulardruckes erfahren können.

---

[1]) Aus dem Russischen mitgeteilt in Exners Repertorium **23**, 617. 1887.
[2]) Wien. Ber. **94**, 4. 1886. Auch Wied. Ann. **29**, 655. 1886.

Auf theoretischem Wege lässt es sich aber zeigen, dass dieser Molekulardruck durch die folgende Form dargestellt werden kann:

$$K = c \cdot \int_0^\infty \psi(r)\, dr, \tag{1}$$

wobei c eine dem Quadrate der Dichte proportionale Grösse ist und ψ eine unbekannte Funktion, die jedoch von dem Gesetze, nach welchem die kleinsten Teilchen der Materie aufeinander wirken, unmittelbar abhängt.

Die andere Grösse H, welche wir als die doppelte Oberflächenspannung bezeichnet haben und welche auf experimentellem Wege mit Leichtigkeit ermittelt werden kann, lässt sich durch die folgende einfache Formel ausdrücken:

$$H = c \cdot \int_0^\infty r\psi(r)\, dr, \tag{2}$$

wo c und ψ dieselbe Bedeutung haben wie früher.

In diesen beiden Formeln haben sich die Integrationen von 0 bis ∞ zu erstrecken, aber durch Einführung der Wirkungsweite ϱ können diese Integrale erheblich vereinfacht werden, denn in diesem Falle brauchen wir die Grösse r, welche eine Entfernung darstellt, nur von 0 bis ϱ wachsen zu lassen, da die übrigen Teile der Integrale verschwindende Beiträge liefern.

Somit gehen die Formeln (1) und (2) in die folgenden über:

$$K = c \cdot \int_0^\varrho \psi(r)\, dr, \tag{3}$$

$$H = c \int_0^\varrho r \cdot \psi(r)\, dr. \tag{4}$$

Berücksichtigt man bei Formel (4), dass der Faktor $\psi(r)$ der Natur der Sache nach zwischen den angedeuteten Grenzen sein Vorzeichen behält, so können wir nach einem bekannten Satze der Integralrechnung den anderen Faktor r durch einen mittleren Wert ersetzen und vor das Integralzeichen stellen.

Wir können also schreiben:

$$H = c \cdot \Theta\varrho \int_0^\varrho \psi(r)\, dr, \tag{5}$$

wo Θ einen echten Bruch bedeutet.

Aus Formeln (5) und (3) erhalten wir unmittelbar:

$$\varrho = \text{Konst.} \frac{S}{K}, \tag{6}$$

wo S die Oberflächenspannung bedeutet ($S = \frac{1}{2} H$).

Die Formel (6) bildet die Grundlage der folgenden Untersuchung; sie gestattet jedoch nicht, den Wert von ϱ unmittelbar auszurechnen, denn der Molekulardruck K ist nur in ungenügender Annäherung bekannt.

Es lässt sich aber zeigen, dass in übereinstimmenden Zuständen die Molekulardrucke verschiedener Flüssigkeiten ihren entsprechenden kritischen Drucken proportional sein müssen. Dieses führt unmittelbar zu der folgenden Schlussformel:

$$\varrho = \text{Konst.} \frac{S}{p_1}, \tag{7}$$

welche uns schon eine direkte Vergleichung der Wirkungsweiten verschiedener Körper gestattet. Sie sagt aus, dass in übereinstimmenden Zuständen die Wirkungsweiten verschiedener Flüssigkeiten der Oberflächenspannung direkt und dem kritischen Drucke umgekehrt proportional sind.[1])

Um eine der Wirkungsweite proportionale Grösse zu bekommen, brauchen wir also die Oberflächenspannungen in übereinstimmenden Zuständen, d. h. auch die kritischen Temperaturen zu kennen. Ausserdem müssen zur Rechnung noch die Werte der kritischen Drucke hinzugezogen werden, über die vor der Veröffentlichung der Arbeit Nadeschdins nur dürftige und durchaus unvergleichbare Zahlenangaben vorlagen. In der That weichen die Zahlen, welche verschiedene Beobachter für den kritischen Druck derselben Flüssigkeit gegeben haben, ganz erheblich von einander ab; so z. B. ist für Äthylen der kritische Druck nach van der Waals 58 Atm., nach Sarrau dagegen 43·5 Atm.[2]) Für Benzol ist die Übereinstimmung auch sehr mangelhaft. Sein kritischer Druck soll nach Sajontchewsky 49·5 Atm., nach Ramsay aber 60·5 Atm. sein. Mit solchen Zahlen kann man freilich keine Rechnungen anstellen. Mit den Zahlenangaben Nadeschdins über den kritischen Zustand der Ester fetter Säuren verhält es sich anders, da sie alle von demselben Beobachter und genau nach der gleichen Methode ermittelt sind; sollte der absolute Wert derselben auch fehlerhaft sein, so sind sie doch untereinander vergleichbar.

---

[1]) Hier mag bemerkt werden, dass in (7) die Annahme $\varrho = \text{Konst.}$ unmittelbar auf die andere früher erwähnte Annahme führt, dass die Oberflächenspannungen in übereinstimmenden Zuständen den entsprechenden kritischen Drucken proportional sein müssen.

[2]) Man sehe die Tabellen von Landolt und Börnstein, S. 62. Berlin 1883. Auch Proc. of the Royal Society 31, 194. 1880.

Auch die Angaben verschiedener Beobachter über die Oberflächenspannung stimmen zuweilen nicht genügend überein; für die Oberflächenspannungen der Ester der Fettsäure liegen jedoch Messungen von einem und demselben Beobachter, nämlich von R. Schiff,[1]) vor, die sich auf zwei verschiedene Temperaturen erstrecken, was die Berechnung der Oberflächenspannungen für korrespondierende Temperaturen ermöglicht.[2])

Da die Wirkungsweiten unmittelbar mit der Anziehung der Moleküle und diese ihrerseits mit der Masse derselben zusammenhängen, so ist es am rationellsten, eine Vergleichung der Wirkungsweiten mit den Massen der Moleküle vorzunehmen. Hier stösst man aber unerwartet auf eine neue und erhebliche Schwierigkeit. Da die Formel (7) sich auf den flüssigen Zustand bezieht, so müssen wir die Wirkungsweite mit der Masse des Moleküls im flüssigen Zustande vergleichen; diese Masse kann unter Umständen von derjenigen des Moleküls im gasförmigen Zustande durchaus verschieden sein, denn in einer Flüssigkeit können sich bekanntlich verschiedene Moleküle zu Molekülkomplexen gruppieren, welche mit wachsender Temperatur teilweise wieder dissociieren können. Beispiele dafür anzuführen ist überflüssig; ich erinnere bloss an die Untersuchungen de Heens[3]) über die Änderung der Oberflächenspannung des reinen Wassers mit der Temperatur, woraus de Heen den Schluss gezogen hat, dass die Wassermoleküle sich zu stabilen Komplexen gruppieren können.

Diese Überlegung zeigt, wie vorsichtig man verfahren muss, wenn man die Masse des Moleküls in Betracht ziehen will. Da aber verschiedene Flüssigkeiten einer homologen Reihe, wie die von R. Schiff und Nadeschdin untersuchten Ester der Fettsäuren, solche Körper darstellen, welche, was ihre Eigenschaften anbelangt, ziemlich ähnlich sind, so werden wir doch wohl berechtigt sein anzunehmen, dass in übereinstimmenden Zuständen die Moleküle aller dieser Flüssigkeiten sich zu ähnlichen Molekülkomplexen gruppieren. Wenn das der Fall ist, so können wir die verschiedenen Wirkungsweiten einfach mit der Masse des Moleküls im gasförmigen Zustande (oder dem Molekulargewicht) vergleichen.

In dieser Weise habe ich die Rechnungen durchgeführt und die Resultate derselben in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Die erste Kolumne enthält die Namen der Körper, die zweite ihre chemische Formeln, die dritte die Molekulargewichte, die vierte die kri-

[1]) Beibl. 8, 457. 1884; 9, 559. 1885.

[2]) Nadeschdin hat eben diese Flüssigkeiten für seine Untersuchungen gewählt, weil sie in anderen Richtungen von anderen Experimentatoren untersucht worden sind.

[3]) Essai de physique comparée. Bruxelles 1883, S. 134.

tischen und die fünfte die korrespondierenden Temperaturen, beide in Celsiusgraden ausgedrückt. Diese korrespondierenden Temperaturen sind auf die Temperatur 0° für Ameisensäureäthylester bezogen; sie berechnen sich bekanntlich in folgender Weise.

Sei T_1' die absolute kritische Temperatur des Ameisensäureäthylesters und T_1 die kritische Temperatur irgend eines anderen Körpers, so berechnet sich zu der absoluten Temperatur von 273° des Ameisensäureäthylesters die korrespondierende Temperatur T des anderen Körpers nach der folgenden Formel:

$$T = \frac{273}{T_1'} \cdot T_1.$$

Zieht man 273° von T ab, so erhält man diejenigen Temperaturen, welche in der fünften Kolumne eingetragen sind.

Die sechste Kolumne enthält die für diese korrespondierenden Temperaturen berechneten Oberflächenspannungen, die siebente die kritischen Drucke, die achte die berechneten Wirkungsweiten ϱ oder jedenfalls Zahlen, welche diesen Wirkungsweiten unmittelbar proportional sind und schliesslich die neunte eine Konstante (c. 10^4), deren Bedeutung gleich festzustellen ist.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Körper	Formel	m	t_1	t	S	p_1	ϱ	$c.10^4$
Ameisensäureäthylester	$C_3H_6O_2$	73·8	233·1°	0·0°	2·660	49·16	0·054	13
Ameisensäurepropylester	$C_4H_8O_2$	87·8	260·8°	14·9°	2·596	42·70	61	13
Ameisensäureisobutylester	$C_5H_{10}O_2$	101·8	278·2°	24·3°	2·376	38·29	62	12
Essigsäuremethylester	$C_3H_6O_2$	73·8	232·9°	−0·1°	2·843	47·54	60	15
Essigsäureäthylester	$C_4H_8O_2$	87·8	249·5°	8·8°	2·598	39·65	66	14
Essigsäurepropylester	$C_5H_{10}O_2$	101·8	276·3°	23·3°	2·452	34·80	71	13
Essigsäureisobutylester	$C_6H_{12}O_2$	115·7	288·3°	29·8°	2·333	31·40	74	12
Propionsäuremethylester	$C_4H_8O_2$	87·8	255·7°	12·2°	2·635	39·88	66	14
Propionsäureäthylester	$C_5H_{10}O_2$	101·8	272·4°	21·2°	2·447	34·64	71	13
Buttersäuremethylester	$C_5H_{10}O_2$	101·8	278·0°	24·2°	2·502	36·02	70	13
Buttersäureäthylester	$C_6H_{12}O_2$	115·7	292·8°	32·1°	2·347	30·24	78	13
Isobuttersäureäthylester	$C_6H_{12}O_2$	115·7	280·4°	25·5°	2·296	30·13	76	13
Valeriansäuremethylester	$C_6H_{12}O_2$	115·7	293·7°	32·7°	2·324	31·50	74	12

Bemerkung. Bei der Berechnung der Wirkungsweiten konnte ich die Angaben Nadeschdins für den Ameisensäuremethylester und Ameisensäureamylester leider nicht benutzen, da die Kapillaritätskonstante des Ameisensäuremethylesters von R. Schiff nur bei einer Temperatur gemessen war, somit ist der Temperaturkoeffizient unbekannt (Beibl. 9, 560). Der Ameisensäureamylester ist von R. Schiff überhaupt nicht untersucht worden.

Bei der Berechnung der Oberflächenspannungen für korrespondierende Temperaturen habe ich für die entsprechenden spezifischen Gewichte die Zahlen Elsässers (Lieb. Ann. 218, 302. 1883) benutzt.

Die in dieser Weise berechneten Werte für die Wirkungsweiten der Molekularkräften verschiedener Flüssigkeiten (achte Kolumne) haben keinen sehr regelmässigen Gang, was auch kaum zu erwarten war, wenn man an die Schwierigkeiten solcher Bestimmungen denkt. So z. B. bemerkt schon Nadeschdin[1]) selber, dass der Ameisensäureisobutylester sich beim Erwärmen zersetzt, wobei der kritische Druck zu- und die kritische Temperatur abnimmt; wahrscheinlich ist auch die für Ameisensäureisobutylester berechnete Wirkungsweite viel zu klein. Essigsäureisobutylester, Buttersäuremethylester und Valeriansäuremethylester zeigen ebenfalls beim Erwärmen Anomalien, welche aber umgekehrt auf eine Polymerisation dieser Flüssigkeiten hindeuten. Deshalb sind alle diese Rechnungen mit einer gewissen unvermeidlichen Unsicherheit behaftet; trotzdem lassen diese Zahlen deutlich erkennen, dass mit steigendem Molekulargewicht, d. h. mit wachsender Masse der Moleküle die Wirkungsweiten zunehmen.

In welcher Weise sie von der Masse der Moleküle abhängen, bleibt noch zu untersuchen.

Von vornherein ist es ganz selbstverständlich, dass mit schwindender Masse der Moleküle auch die Wirkungsweite schwinden muss, denn wenn die Masse der Moleküle gleich Null ist, ist auch keine Anziehung mehr vorhanden und von einer Wirkungsweite kann dann überhaupt nicht mehr die Rede sein.

Die einfachste Annahme, die man also darüber machen kann, wird darin bestehen, dass man diese Wirkungsweiten einer gewissen Potenz der Masse einfach proportional setzt. Deshalb sei:

$$\varrho = C.m^x. \tag{8}$$

So habe ich es auch gethan und den Exponent x aus den Zahlen der vorliegenden Tabelle nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

Ich fand auf diese Weise:

$$x = 0{\cdot}86.$$

Um zu prüfen, wie weit diese Beziehung gültig ist, habe ich nach Formel (8) die Zahlen der neunten Kolumne berechnet, welche den Quotienten $\frac{\varrho}{m^{0{\cdot}86}}$ (multipliziert mit 10^4) darstellen. Sie sollten nach Formel (8) offenbar konstant sein.

Betrachtet man diese Zahlen, so ist ihre Übereinstimmung als eine sehr befriedigende zu bezeichnen, insbesondere wenn man an die Unsicherheit solcher Rechnungen denkt.

---

[1]) Exners Rep. **23**, 639. 1887.

Der Exponent 0·86 liegt so nahe an 1, dass man ihn, wohl verstanden bloss in erster Annäherung, einfach gleich 1 setzen kann und somit das folgende Gesetz aussprechen:

In erster Annäherung sind die Wirkungsweiten der Molekularkräfte der Masse der anziehenden Moleküle direkt proportional. Also:

$$\varrho = \text{Konst.}\, m. \tag{9}$$

Dieses Gesetz führt, wenn man es als richtig anerkennt, unmittelbar zu einem wichtigen und interessanten Schlusse. Dazu müssen wir zuerst näher feststellen, was vom Standpunkte der Mechanik aus unter Wirkungsweite verstanden werden soll. Eigentlich ist die sogenannte Wirkungsweite eine ganz fiktive Grösse, die nur zur Vereinfachung der Behandlung verschiedener Probleme eingeführt worden ist. Wir können in der That schwerlich behaupten, dass bis zu der bestimmten Entfernung ϱ die Moleküle eine Anziehung ausüben, darüber hinaus dagegen jede Wirkung aufhört und im ganzen Raume gleich Null bleibt. Dieses Nullwerden der Kraft sollte eigentlich erst bei unendlicher Entfernung der anziehenden Moleküle eintreten, für alle endlichen Entfernungen dagegen sollte sie, wenn auch noch so klein, doch immer von Null verschieden sein. Somit müssen wir die Wirkungsweite etwas anders auffassen und sie als diejenige Entfernung bezeichnen, wo die zwischen zwei Molekülen wirkende anziehende Kraft unter eine bestimmte, feste, aber jedenfalls beliebig angebbare Grenze sinkt. Alle Vorteile, welche die Einführung der Wirkungsweiten dargeboten hat, werden auch hier vollständig beibehalten, nur hat diese Auffassung den Vorzug, eine reelle physikalische Bedeutung zu haben.

Wir wollen also diese untere feste Grenze der Kraft durch ε bezeichnen.

Allgemein können wir die Anziehungskraft F, welche zwischen zwei Molekülen von gleichen Massen m wirkt, proportional dem Produkte aus den Massen und irgend einer Funktion der Entfernung r setzen. Also:

$$F = \varkappa . m^2 f(r),$$

wo $\varkappa$ einen Proportionalitätsfaktor bedeutet, welcher der Gravitationskonstante analog ist.

Auf Grund der eben angeführten physikalischen Auffassung der Wirkungsweite berechnet sich ϱ offenbar aus der folgenden Gleichung:

$$\varepsilon = \varkappa . m^2 f(\varrho).$$

Dieses vorausgesetzt, wollen wir zu der Interpretation der Funktion $f(r)$ übergehen.

Gewöhnlich setzt man:

$$f(r) = \frac{1}{r^n},$$

d. h. man nimmt an, dass die Moleküle sich umgekehrt proportional der n-Potenz ihrer Entfernung anziehen.[1]) Wir wollen diese Annahme auch machen und n zu bestimmen suchen.

Der Definition der Wirkungsweite gemäss ist:

$$\varepsilon = \varkappa \cdot m^2 \cdot \frac{1}{\varrho^n},$$

und daraus:

$$\varrho = \text{Konst.}\, m^{\frac{2}{n}}$$

Früher haben wir gefunden (Formel 9):

$$\varrho = \text{Konst.}\, m.$$

Es folgt:

$$n = 2.$$

Das heisst: auch die kleinsten Teile der Materie, die Moleküle, ziehen sich nach dem Newtonschen Gesetze, d. h. umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung an.

Zu demselben Schluss ist auch P. Bohl[2]) in diesem Jahre auf einem ganz anderen Wege gelangt.

Dieses Resultat ist insofern von Bedeutung, als es eine neue Bestätigung für die allgemeine Gültigkeit der im Weltall wirkenden Grundgesetze der Natur liefert.

Bemerkung. Wenn man, umgekehrt, das Newtonsche Gesetz für Molekularkräfte als richtig voraussetzt, so muss $\frac{\varrho}{m}$ eine Konstante sein. In der That aber, wie es sich aus der Tabelle ergiebt, nimmt $\frac{\varrho}{m}$ mit wachsendem Molekulargewicht etwas ab. Das würde heissen, dass die Massen der schwereren flüssigen Moleküle verhältnismässig zu gross ausfallen, was darauf hindeutet, dass: je komplizierter der Aufbau eines Moleküls ist, desto stärker Polymerisationserscheinungen auftreten, was schon von vornherein als sehr wahrscheinlich zu betrachten ist.

---

[1]) Man sehe zum Beispiel:
Sutherland. Phil. Mag. (5) **22**, 81. 1886; Beibl. **11**, 319.
„ „ (5) **24**, 113 und 168. 1887; Beibl. **12**, 321.
„ „ (5) **27**, 305. 1889.
De Heen. Essai de physique comparée. Bruxelles 1883. S. 74.

[2]) Wied. Ann. **36**, 334. 1889.

Über das Absorptionsspektrum des Nitrosylchlorids.

Von

Gaetano Magnanini.

(Mit 1 Holzschnitt.)

Das schöne und charakteristische Spektrum der Untersalpetersäure liess die Hoffnung berechtigt erscheinen, dass auch die anderen gefärbten anorganischen Stickstoffverbindungen im gasförmigen Zustande wohlcharakterisierte Absorptionsspektren geben würden. Die salpetrige Säure, welche zunächst in Betracht kommen würde, giebt bekanntlich dasselbe Spektrum wie die Untersalpetersäure, weil sie im gasförmigen Zustand nicht beständig ist und in Stickoxyd und Untersalpetersäure zerfällt; dagegen war beim beständigen Nitrosylchlorid das Auftreten eines ihm eigentümlichen Absorptionsspektrums zu erwarten. Dieses ist auch in der That der Fall und eine nicht allzu dünne Schicht dieser Verbindung im gasförmigen Zustande lässt eine deutliche diskontinuierliche Absorption des weissen Lichtes erkennen.

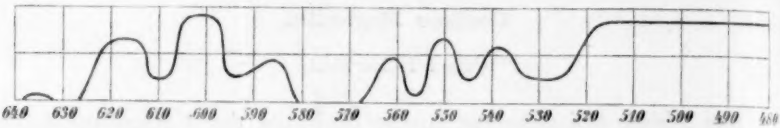
Um das Absorptionsspektrum des Nitrosylchlorids bequem studieren zu können, habe ich die Anwendung von Absorptionsröhren mit angekitteten planparallelen Scheiben vermieden und hingegen solche benutzt, die an ihren Enden kugelförmig aufgeblasen waren; zwei seitlich angebrachte Röhrchen, welche abgeschmolzen werden konnten, ermöglichten die Füllung des Apparats. Das Nitrosylchlorid wurde aus salpetrigsauerem Kalium und Phosphorpentachlorid entwickelt, unter Anwendung eines starken Überschusses des letzteren um etwa gebildete Untersalpetersäure in Nitrosylchlorid überzuführen.[1]) Als kontinuierliche Lichtquelle habe ich mich einer starken Gaslampe und des Magnesiumlichtes bedient; letzteres bietet aber keine sonderlichen Vorteile, da der violette Teil des Spektrums vollständig absorbiert wird.

Das Absorptionsspektrum des Nitrosylchlorids besteht aus sechs Absorptionsstreifen im rotgelben und grünen Teile des Spektrums, während die brechbarere Seite gänzlich ausgelöscht wird. Mit der Dicke der absorbierenden Schicht nimmt die Intensität der Absorptionsbänder zu, in

[1]) Geuther, Chemische Kleinigkeiten. Lieb. Ann. 245, 99.

keiner Weise konnte ich jedoch in denselben Spuren einer Kannellierung wahrnehmen oder gar eine Auflösung derselben in einzelne Linien bewirken. Das Spektrum des Nitrosylchlorids hat daher ein von dem Untersalpetersäurespektrum durchaus verschiedenes Aussehen und erinnert lebhaft an die Absorptionsspektren von Flüssigkeiten.

Die folgende graphische Darstellung des Nitrosylchloridspektrums bezieht sich auf eine absorbierende Schicht von ca. 49 cm Länge; dabei



sind die Wellenlängen als Abscissen und die relativen Intensitäten als Ordinaten aufgetragen.

Die Messungsresultate, in Millionstel-Millimeter ausgedrückt, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, dabei ist in der ersten Spalte die Wellenlänge und in der zweiten die Stärke der Absorption eingetragen; letztere ist durch die Zahlen 1 bis 10 ausgedrückt. Die Wellenlängen beziehen sich auf die Lage der Grenzen der einzelnen Streifen bei einer Schichtendicke von 49 cm; da die Bänder meistens keine scharfe Begrenzung zeigen, so ist ihre Lage nur annähernd bestimmbar.

λ	i	Bemerkungen
637·5		An dieser Stelle ist ein ganz schwacher Absorptionsstreifen bemerkbar.
622·8 } 613·3 }	7	Beiderseitig verschwommenes Band. Erstes Dunkelheitsmaximum.
613·3 — 606·3	$2^1/_2$	Leichte Absorption zwischen dem vorhergehenden und dem folgenden Streifen.
606·3 } 597·0 }	10	Intensiver Absorptionsstreifen mit verwaschenen Grenzen. Zweites Dunkelheitsmaximum.
597·0 — 589·8	$2^1/_2$	Absorption zwischen dem vorangehenden und dem folgenden Streifen.
589·8 } 584·3 }	$4^1/_2$	Verwaschener Streifen. Drittes Dunkelheitsmaximum.
563·4 } 560·0 }	5	Sehr verschwommener Streifen. Viertes Dunkelheitsmaximum.
560·0 — 553·2	$^1/_2$	Leichte Absorption.
553·2 } 548·1 }	$7^1/_2$	Verschwommener Streifen. Fünftes Dunkelheitsmaximum.
548·1 — 541·1	$2^1/_2$	Kontinuierliche Absorption zwischen dem vorangehenden und dem folgenden Streifen.
541·1 } 536·3 }	$6^1/_4$	Absorptionsstreifen mit sehr verschwommenen Rändern. Sechstes Dunkelheitsmaximum.
536·3 — 526·8	$3^3/_4$	
520·3	10	Beginn der vollständigen Absorption des violetten Spektralendes.

Über die elektrische Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln.

Von

Iwan Kablukoff.

Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener Lösungen bietet auch für den Chemiker ein nicht geringes Interesse, nachdem die Arbeiten von W. Ostwald, Sv. Arrhenius und Anderen das Vorhandensein naher Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Lösungen ergeben haben. Daher schien es mir von einer gewissen Bedeutung, die elektrische Leitfähigkeit verschiedener Salze und Säuren in alkoholischen Lösungen zu untersuchen. Es wurde zunächst die elektrische Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt und ich teile unten kurz die bisher gewonnenen Resultate der nach dieser Richtung hin angestellten Versuche mit.

Untersuchungsmethode. Zum Zwecke der Untersuchung alkoholischer und alkoholisch-wässeriger Lösungen benutzte ich die Methode von Kohlrausch, wie dieselbe von Prof. W. Ostwald beschrieben ist.[1]) Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in verschiedenen Kohlenwasserstoffen und in Äther erschien aber diese Methode nicht anwendbar, da die Leitfähigkeit dieser Lösungen sich als sehr gering erwies, und es musste daher die Bestimmung mit einem Galvanometer unternommen werden. Die Messung wurde in einem Probierröhrchen vorgenommen, in welches die Elektroden eintauchten. Als solche dienten zwei rechteckige Platinplatten (50 mm lang und 10 mm breit), die einander parallel in einem Abstande von etwa 1 mm durch Glastropfen verbunden waren. Das Galvanometer von Kohlrausch besass einen Widerstand von 40·5 Ohm. Die Galvanometerkonstante wurde in der Weise bestimmt, dass ein Strom durch einen Widerstandskasten von 10000 Ohm geleitet und dann in zwei Zweige geteilt wurde; in den einen

[1]) Diese Zeitschr. 2, 561—567. 1888.

wurde ein Widerstand von 1 Ohm, in den anderen das Galvanometer eingeschaltet.

Benzol, Xylol, Hexan und Äther. Diese Körper waren vor der Untersuchung über metallischem Natrium getrocknet. Nachdem sie in das Gefäss zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit eingeführt waren, wurde ein Strom von trockenem Chlorwasserstoff durchgeleitet und sodann die Bestimmung der Leitfähigkeit unternommen. Eine genaue quantitative Messung bietet grosse Schwierigkeiten, da die elektrische Leitfähigkeit, besonders der Lösung von Chlorwasserstoff in Benzol, rasch abnimmt, daher haben die in der Tabelle I angeführten Zahlen nur eine qualitative Bedeutung:

Tabelle I.

Die Lösung von HCl	v	Widerstand in Ohm
in Benzol	4·34	$120 \cdot 10^6$
in Xylol	2·5	$72 \cdot 10^6$
in Hexan	12·5	$48 \cdot 10^6$
in Äther	2·5	$14 \cdot 10^6$

In dieser Tabelle, sowie in allen nachfolgenden, steht unter v die Verdünnung in Litern.

Wie ersichtlich, ist die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von Chlorwasserstoff in Benzol, Xylol und Hexan äusserst gering. Die Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in Äther, (welche auch eine sehr geringe ist, wie man aus Tabelle II sieht), ist etwa fünfmal grösser als die einer gleichen Lösung von Chlorwasserstoff in Xylol. In Benzollösung ist dieselbe noch geringer.

Dabei habe ich hinzuzufügen, das beim Stehen der gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Benzol im Verlauf einiger (2 bis 3) Tage gut ausgebildete Krystalle sich ausscheiden. Dieselben schmelzen ohne Zersetzung und lassen sich in höherer Temperatur sublimieren. Es ist wahrscheinlich eins der Additionsprodukte des Benzols; möglicherweise bildet sich dabei eine Verbindung von der Formel $C_6H_9Cl_3$ (gemäss der Gleichung: $C_6H_6 + 3HCl = C_6H_9Cl_3$). Die Untersuchung dieser Krystalle werde ich alsbald unternehmen.

Die elektrische Leitfähigkeit der ätherischen Lösungen wurde mittelst derselben Methode bestimmt wie die der vorhergehenden; nur wurde dazu noch die Widerstandskapazität des Messgefässes ermittelt, so dass man die molekulare Leitfähigkeit der Lösungen von Chlorwasserstoff in Äther berechnen konnte. Dieselbe ist, wie aus der Tabelle II ersichtlich, sehr gering, wobei eine Verminderung der molekularen Leitfähigkeit bei zunehmender Verdünnung zu bemerken ist. Die Erscheinung ist uner-

wartet, da die molekulare Leitfähigkeit der meisten Lösungen mit der Verdünnung zunimmt. Eine solche Abnahme der molekularen Leitfähigkeit zeigen auch, wie man unten sehen wird, Lösungen von Chlorwasserstoff in Amylalkohol.

Tabelle II.

Chlorwasserstoff in Äther.

v	μ
0·88	$60{\cdot}7.10^{-6}$
1·22	$41{\cdot}9.10^{-6}$
3·52	$39{\cdot}0.10^{-6}$

In der zweiten, sowie in allen nachstehenden Tabellen stehen unter v die Verdünnung in Litern, unter μ die beobachteten molekularen Leitfähigkeiten bei 25°, bezogen auf Quecksilbereinheiten. Die mitgeteilten Werte sind meist Mittel aus drei oder vier Bestimmungen. Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate der Widerstandsbestimmungen für Lösungen von Chlorwasserstoff in wasserfreiem Methyl-, Äthyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol.

Die Lösungen wurden zunächst durch Einleiten eines Stromes von trockenem Chlorwasserstoff in Alkohol, der sich im Arrheniusschen Apparate befand, dargestellt. Unmittelbar nach dem Durchleiten wurde die Leitfähigkeit bestimmt. In derselben Weise wurden neue Lösungen von anderem Gehalt bereitet.

Später, als es sich ergab, dass die Leitfähigkeit der Lösungen mit der Zeit sich nicht änderte, bereitete ich die verdünnteren Lösungen durch Verdünnung der konzentrierteren mit dem reinen Lösungsmittel.

Tabelle III enthält die Leitfähigkeiten der Lösungen von Chlorwasserstoff in Äthylalkohol, die nach dem ersten Verfahren dargestellt waren, Tabelle IV enthält dieselben nach dem zweiten Verfahren.

Tab. III. Tab. IV.

Chlorwasserstoff in Äthylalkohol.

v	μ	v	μ
0·98	9·40	0·55	8·11
5·95	16·94	1·17	10·59
18·12	20·30	2·37	13·24
21·37	22·61	10·46	19·75
25·00	23·31	24·88	23·57
50·00	25·45	47·52	24·53
62·81	27·05		
100·00	27·17		

Tab. V.
Chlorwasserstoff in Methylalkohol

v	μ
6·56	95·30
12·78	102·31
25·12	109·23
49·68	113·50
97·16	117·06

Tab. VI.
Chlorwasserstoff in Isobutylalkohol

v	μ
0·49	2·15
1·19	2·99
2·56	3·08
23·50	3·21
50·33	3·84
136·62	3·99

Tab. VII.
Chlorwasserstoff in Isoamylalkohol

v	μ
3·42	1·79
5·44	1·66
8·93	1·47
14·29	1·42
25·42	1·25

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, kommt die grösste Leitfähigkeit den Lösungen von Chlorwasserstoff in Methylalkohol zu; die Leitfähigkeit in Äthylalkohollösungen ist viermal so klein, die der Isobutylalkohollösungen dreissigmal so klein.

Beim Amylalkohol ist eine Verminderung der molekularen Leitfähigkeit bei zunehmender Verdünnung zu bemerken. Wegen dieses unerwarteten Verhaltens habe ich die Lösungen von Chlorwasserstoff in wässerigem Amylalkohol untersucht. Die Resultate sind in den Tabellen VIII und IX verzeichnet.

Tab VIII.
HCl in Isoamylalkohol + 1·08% Wasser.

v	μ
2·31	1·47
3·88	1·49
5·81	1·84
8·93	1·46

Tab. IX.
HCl in Isoamylalkohol + 5·5% Wasser

v	μ
2·04	2·84
5·55	2·96
9·62	3·02
18·76	3·13

Wie man sieht, ändert sich die Leitfähigkeit der Lösungen von Chlorwasserstoff in Alkohol mit 1·08% Wasser nicht mit zunehmender Verdünnung; bei Alkohol mit 5·05% Wasser ist eine geringe Abnahme der Leitfähigkeit zu bemerken.

Man könnte glauben, die Leitfähigkeit ändere sich infolge einer rasch fortschreitenden Ätherifikation. Diese Voraussetzung erwies sich aber unrichtig, da Kontrolversuche gezeigt haben, dass der Titer der Chlorwasserstofflösung in Amylalkohol im Verlauf von mehr als 24 Stunden sich nicht ändert.

Um zu entscheiden, ob die Leitfähigkeit der Lösung von Chlorwasserstoff in Amylalkohol sich nicht mit der Zeit ändere, wurde die Leitfähigkeit einer Lösung gleich nach der Darstellung und nochmals nach Verlauf von 20 Stunden bestimmt. Dieselbe blieb unverändert.

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate der Widerstandsbestimmungen für die Lösungen von *HCl* in wässerigem Äthylalkohol.

Tab. X.

Alkohol mit 3·26% Wasser

v	μ
1·59	12·73
3·15	17·46
6·36	20·81
12·71	23·72
28·39	29·44
54·65	30·73
118·14	33·92

Tab. XI.

Alkohol mit 5·15% Wasser (Gewichtsprozente)

v	μ
0·65	7·65
1·25	12·69
2·49	17·77
5·08	22·74
9·94	26·13
19·52	28·70
38·02	30·86
78·07	34·59
101·67	34·78

Tab. XII.

Alkohol mit 8·05% Wasser

v	μ
1·76	19·91
3·63	26·01
7·26	27·40
13·19	29·43
28·39	37·63
56·05	37·74
112·1	38·98

Tab. XIII.

Alkohol mit 12·07% Wasser

v	μ
1·89	21·38
3·79	27·03
7·36	29·61
14·24	33·82
30·79	37·43
65·74	38·97
128·59	39·91

Tab. XIV.

Alkohol mit 49·70% Wasser

v	μ
1·55	87·64
3·01	96·65
11·84	102·77
24·84	105·92
49·68	108·76

Tab. XV.

	v	μ
HCl in Alkohol mit 74·78% (gew.) Wasser	121·4	184·85
„ „ „ „ 87·49% „ „	218·6	286·58
„ „ „ „ 93·55% „ „	230·1	319·30

Die Prozentzahlen bedeuten sämtlich Gewichtsprozente.

Aus den Tabellen kann man ersehen, dass das Zufügen von Alkohol zu Wasser beträchtlich die elektrische Leitfähigkeit wässeriger Chlorwasserstofflösungen vermindert. So vermindert z. B. das Zufügen von 6% Alkohol zu Wasser die Leitfähigkeit um 20%.

So gestalten sich die Resultate meiner Untersuchung. Weitere Folgerungen, sowie Resultate der Untersuchung der Leitfähigkeit von Chlor-

wasserstoff und anderer Säuren in alkoholischen Lösungen und anderen Lösungsmitteln werde ich später mitteilen.

Zum Schluss komme ich nicht allein einer Pflicht, sondern einem Bedürfnis nach, wenn ich den Herren Prof. Dr. W. Ostwald und Dr. Sv. Arrhenius für die liebenswürdige Förderung dieser Arbeit durch Ratschläge und Überlassung von Apparaten auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank ausspreche.

Leipzig, Zweites (physikalisch-)chemisches Laboratorium, 15. August 1889.

Über das Emissionsspektrum des Ammoniaks.

Von

Gaetano Magnanini.

Die einfache Beziehung welche nach A. Grünwald[1]) zwischen dem zweiten Wasserstoffspektrum und dem Wasserdampfspektrum besteht, hat mich bestimmt zu untersuchen, ob auch das Spektrum der Ammoniakflamme zu dem zweiten Spektrum des Wasserstoffs in einfachem Verhältnis stehen würde. Dieses letztere ist bekanntlich von Hasselberg[2]) sorgfältig gemessen worden, über das erstere liegen zwar ebenfalls einige Beobachtungen vor, genaue Wellenlängenmessungen sind jedoch bis jetzt nicht bekannt geworden. Die besten Aufzeichnungen der Liniengruppen des Ammoniakspektrums waren jene von Dibbits[3]) und von Hofmann,[4]) welche von Kayser[5]) annähernd auf Wellenlängen reduziert wurden.

Ich habe daher das Ammoniakspektrum einer erneuten Untersuchung unterzogen und mich zu diesem Zwecke eines von A. Krüss in Hamburg konstruierten Spektralapparates bedient, welcher vor einigen Jahren von G. Krüss[6]) beschrieben wurde. Meine Messungen wurden bei Anwendung von zwei schweren Flintglasprismen von 60° vorgenommen, welche durch automatische Einstellung den symmetrischen Durchgang für Strahlen jeder Brechbarkeit gestatteten. Die Ortsbestimmungen, mittelst Fadenkreuz und Mikrometerbewegung des Beobachtungsfernrohrs ausgeführt, wurden in bekannter Weise auf Wellenlängen reduziert. Zu diesem Zwecke habe ich eine sehr grosse Anzahl gut bekannter Metalllinien gemessen, da ein direkter Vergleich des Ammoniakspektrums mit dem Sonnenspektrum bei der Lichtschwäche des letzteren nicht gut möglich war. Der mögliche Beobachtungsfehler beträgt, infolge der geringen Schärfe der Linien, die sich öfters schlecht von dem kontinuierlich erleuchteten Hintergrunde abheben, ungefähr zwei Einheiten der in Zehnmilliontel-Millimeter aus-

---

[1]) Astronomische Nachrichten **117**, 201. [2]) Mém. de l'Acad. de St. Pétersbourg VII. Série **30**, 7 und **31**, 14. [3]) Pogg. Ann. **122**, 497. [4]) Ibid. **147**, 92. [5]) Lehrbuch der Spektralanalyse S. 300. [6]) Berl. Ber. **19**, 2739.

gedrückten Wellenlängenwerte; bei sehr schwachen und diffusen Linien kann die Unsicherheit auch etwas grösser sein.

Zur Entwickelung der Ammoniakflamme wurde reines, trockenes Ammoniakgas im Knallgasgebläse im Sauerstoffstrome verbrannt.

In der folgenden Tabelle sind in der ersten Spalte die Wellenlängen der von mir gemessenen Linien und Liniengruppen eingetragen, die zweite Spalte enthält die relative Intensivität derselben, wobei die grösste Intensität mit 10 bezeichnet ist; in der dritten Spalte sind die Messungen von Dibbits, in der vierten Spalte diejenigen von Hofmann zum Vergleiche mitgeteilt und die fünfte Spalte endlich enthält die etwaigen Bemerkungen über das Aussehen der Linien.

Wellenlänge	i	Dibbits	Hofmann	Bemerkungen
6666	5	723—652	—	Leicht verschwommene Linie.
6626	5	662	663—659	„ „ „
6602	3	—	—	Zarte, recht scharfe Linie.
6562	4	654	—	Verschwommenes, in Linien nicht auflösbares
6532		—	—	Band.
6488	5	—	644—642	Aus feinen Linien zusammengesetztes Band, gegen
6433		—	—	Rot verschwommen, an dieser Seite ist die Intensität geringer.
6405	6	651—633	637—633	Scharfe Linie.
6387	3	—	—	Schwer sichtbare Linie.
6366	5	—	—	
6351	3	—	—	Schwer sichtbare Linie.
6329	8	633—629	—	Gegen Rot scharf abgegrenzte, gegen die folgende verschwommene Linie,
6292	9	—	—	auch gegen Violett ein wenig verschwommene Linie.
6262	6	624	625—620	Befindet sich fast an der Grenze der von der vorigen Linie ausgehenden Schattierung.
6228	7	—	—	
6220	5	—	—	
6188	9	620	—	Gegen Rot scharf abgegrenzte, gegen Violett nur wenig verschwommene Linie.
6170	6	—	617	
6114	8	613	613	Stark verschwommene, durch die Schattierung
6094	7	—	—	vereinigte Linien.
6070	4	—	—	Verschwommene Linie.
6050	9	606—602	606—603	Scharf gegen Rot, verschwommen gegen Violett.
6044	7	—	—	
6022	$8^1/_2$	—	—	Diese fünf Linien bilden ein sehr intensives,
6014	7	—	601	charakteristisches Band.
6005	9	599	—	Scharf gegen Violett, verschwommen gegen Rot.
5972	9	597	597	
5958	$8^1/_2$	597—571	—	Nach dieser Linie sieht man gegen das Violett mehrere sehr eng bei einander liegende Linien
5922	6	—	—	($i = 3$), die nicht gut zu zählen sind.
5912	6	—	—	
5886	6	—	589	Gegen das Violett verschwommene Linie.
5882	5	—	—	

Wellenlänge	i	Dibbits	Hofmann	Bemerkungen
5869	7	—	585—583	Sehr unscharf begrenzt, die Schattierung gegen Violett nimmt stufenweise ab bis gegen $\lambda = 5845$.
5860	5	—	—	
5832	5	582	—	
5805	6	—	—	Aus vielen Linien zusammengesetztes Band, die
5787	7	—	—	nicht gezählt werden konnten.
5773	8	—	—	Scharfe Linie.
5762	7	576	—	Gegen die folgende verschwommene Linie.
5746	7	—	574—571	Gegen die vorausgehende verschwommene Linie.
5735	5	—	—	
5724	5	—	—	Aus vielen Linien zusammengesetztes Band, dessen
5710	3	—	—	Intensität gegen Violett hin abnimmt.
5702	10	571	—	Etwas gegen die folgende verschwommene Linie.
5693	9	569—556	—	
5674	$3^1/_4$	—	—	In einzelnen Linien schwer auflösbares Band.
5654	3	—	—	
5640	3	—	—	
5630	2	—	—	Neben dieser Linie sieht man gegen das Violett eine sehr schwache nicht messbare Linie.
5608	1	—	—	Verschwommene Linie.
5597	3	—	559—556	Zwischen diesen 2 Linien bemerkt man einige an-
5568	4	—	—	dere ($i = 3$), die weder messbar noch zählbar sind.
5557	5	554—540	—	
5525	4	—	—	Gegen Rot verschwommen.
5485	4	—	—	Zwischen diesen Linien bemerkt man einige andere ($i = 2$), die kaum unterscheidbar sind.
5465	3	—	545—540	Aus einzelnen Linien bestehendes, gegen Rot ab-
5438	5	—	—	schattiertes Band.
5430	6	—	—	
5416	6	—	—	Etwas abschattiert gegen Violett.
5390	5	539	538	Sehr verschwommene Linie mit den Grenzen $\lambda = 5392$ und $\lambda = 5383$.
5339	3	539—527	534	In einzelne Linien ($i = 1$) schwer auflösbares
5303	3	533	—	Band, wovon die gemessenen endständigen Linien die intensivsten sind.
5270	5	527—524	528—526	Kleines aus diesen 2 Linien bestehendes Band,
5262	5	—	—	die 2 Linien sehr verschwommen.
5253	5	—	—	Wie das vorangehende Band.
5242	5	—	—	
5232	2	523—517	—	Verschwommene Linie.
5212	3	—	—	In einzelne Linien nicht auflösbares Band.
5170	$2^1/_2$	—	519—516	
5166	5	—	—	
5156	4	514	—	Verschwommene Linie.
5127	5	—	513	Breite Linie, gegen die folgende abschattiert.
5123	5	—	—	
5115	5	—	—	Breite Linie, auf beiden Seiten verschwommen.
5108	5	—	—	
5084	5	508	—	Kleines, gegen Rot verschwommenes Band.
5072	5	—	507—502	
5072	3	—	—	In einzelne Linien nicht auflösbares Band.
5020	$2^1/_2$	500—492	—	
4995	3	492—472	498	In einzelne breite und verschwommene Linien
4955	$2^1/_2$	—	496—495	auflösbares Band.
4923	2	—	—	Mitte eines kleinen Bandes mit den Grenzen $\lambda = 4925$ $\lambda = 4920$

Wellenlänge	i	Dibbits	Hofmann	Bemerkungen
4878	1	—	488—485	
4864	2	—	—	
4840	$^1/_2$	—	480—479	Mitte eines schwachen Streifens.
4789		—	—	
4774	1	472	470—469	
4550		—	467—465	Schlecht begrenztes Band.
4526	$^1/_2$	—	461—459	
4513		—	455—453	
4492	$^1/_2$	472—418	447—445	Gegen $\lambda = 4647$ bemerkt man eine sehr schwache Schattierung.

Vor einiger Zeit hat Lecoq de Boisbaudran[1]) durch Funkenentladungen bei Anwendung einer wässerigen Ammoniaklösung ein Spektrum erhalten, welches ziemlich annähernd aus den stärksten Teilen des von mir beschriebenen Spektrums besteht.

Er beschreibt sein Spektrum auf folgende Weise.

632·5, 629·3, 618·0 Verschwommene Linien, von welchen die erste und dritte schwächer sind als die zweite.

604·5 Schwach verschwommene Linie.

600·8 Breite, verschwommene Linie, etwas schwächer als die vorhergehende.

596·4 Sehr verschwommene Linie.

570·2 Schmale, verschwommene, sehr starke Linie.

547·0—540·6 Schlechtbegrenztes Band, gegen Violett abschattiert.

525·2 Mitte eines kleinen verschwommenen Streifens.

Es wäre noch zu erwähnen, dass Schuster[2]) durch Funkenentladungen durch Ammoniakgas im Geisslerschen Rohr ein Spektrum erhalten hat, welches aus einem einzigen Streifen $\lambda = 5680—5627$ besteht. Wie ich mich überzeugen konnte, hat dieses Spektrum mit dem oben beschriebenen nichts gemein.

Ausser der Ammoniakflamme habe ich auch die Flamme der im Sauerstoff- und im Luftstrome brennenden Dämpfe des Äthylamins und des Trimethylamins untersucht. Die zu diesen Versuchen verwendeten Basen waren analysenrein und namentlich durchaus ammoniakfrei. Die dabei auftretenden Spektren sind das Ammoniakspektrum und das Kohlenstoffspektrum von Swan, und zwar tritt ersteres stärker beim

[1]) Beiblätter zu den Ann. d. Phys. und Chemie 1886, S. 171.
[2]) Rep. Brit. Ass. 1872.

Äthylamin als beim Trimethylamin hervor. Das Swansche Spektrum wird in beiden Fällen durch stärkere Sauerstoffzufuhr intensiver.

Vergleich des Ammoniakspektrums mit dem zweiten Wasserstoffspektrum.

Die Ähnlichkeit des Wasserstoffspektrums Hasselbergs mit dem Ammoniakspektrum macht sich auch bei oberflächlicher Betrachtung sofort bemerkbar, bei näherer Vergleichung der Wellenlängen der einzelnen Linien und auch bei gleichzeitiger Beobachtung der beiden Spektren mittelst des Vergleichsprismas findet man, dass eine grosse Anzahl Linien beiden Spektren gemeinsam sind. Die Intensitätsverhältnisse sind dabei allerdings sehr verschieden und ausserdem sind die Linien des Ammoniakspektrums meistens verschwommen und erscheinen auf einem kontinuierlich erleuchteten Hintergrunde.

In der folgenden Tabelle sind die Wellenlängen aller Linien des Ammoniaks mit ihren entsprechenden Intensitäten eingetragen und da-

$\lambda(NH_3)$	i	$\lambda(H)$	i	$\lambda(NH_3)$	i	$\lambda(H)$	i	$\lambda(NH_3)$	i	$\lambda(H)$	i
6666	5			5882	5	5883	6	5270	5	5272**	3
6626	5			5869	7	5869	4	5262	5	5261	2
6602	3			5860	5	5861	1·2	5253	5		
6562	4			5832	5	5832	2·3	5242	5		
6532				5805	6	5805	1·2	5232	2	5230	1
6488	—			5787	7	5786	1	5212	3	5214**	
6433	5			5773	8	5774	4	5170	2½	5171	
6405	6			5762	7	5762	1	5166	5	5168	1
6387	3			5746	7			5156	4	5156	1
6366	5			5735	5	5735	4	5127	5	5127**	1
6351	3			5724	5			5123	5	5123	1·2
6329	8	6324	4	5710	3	5712	2	5115	5	5113**	3
6292	9	6296	3·4	5702	10	5702	3	5108	5	5108	1·2
6262	6			5693	9	5693	1·2	5084	5	5084**	
6228	7	6232*	1	5674	3¼	5674	1	5072	5	5072	
6220	5			5654	3	5655	3	5072	3	5072**	
6188	9			5640	3			5020	2½	5020	
6170	6	6169	2·3	5630	2	5631	1	4995	3	4996**	
6114	8	6112	1	5608	1	5608	1	4955	2½	4956	
6094	7	6095	4	5597	3	5599	3	4923	2	4925**	
6070	4	6070	5	5568	4					4924	
6050	9	6052	4	5557	5	5554*	1·2	4878	1	4877**	
6044	7	6044	1·2	5525	4	5526*	1·2	4864	2	4866	
6022	8½	6023	3·4	5485	4			4840	1½	4841	1·2
6014	7	6011	1	5465	3	5464**		4789	1	4790**	
6005	9	6004	1	5438	5	5439		4774			
5972	9	5974	5	5430	6	5430*	1	4550	½		
5958	8½	5959	3·4	5416	6	5417	1·2	4526			
5922	6	5920	4	5390	5	5390	1	4513	½		
5912	6	5911	1	5339	3	5331**		4492		4493	
5886	6	5888	6	5303	3	5302					

neben die damit übereinstimmenden Wellenlängen des Wasserstoffspektrums, nach den Messungen Hasselbergs, verzeichnet, deren Intensitäten durch die Zahlen 1 bis 6 dargestellt sind. Bei den mit einem Sternchen bezeichneten Linien konnte die Koïnzidenz durch das Vergleichsprisma nicht festgestellt werden; von den mit einem Doppelstern bezeichneten Liniengruppen wurden bloss die endständigen Linien berücksichtigt.

Über die Bedeutung dieser Übereinstimmungen kann man sich vor der Hand kein sicheres Urteil bilden, um so mehr als die Möglichkeit zufälliger Koïnzidenzen bei dem Linienreichtum des zweiten Wasserstoffspektrums durchaus nicht ausgeschlossen ist; auch müsste zur Entscheidung der Frage das Ammoniakspektrum unter Anwendung einer stärkeren Dispersion untersucht werden. Die Ähnlichkeit der beiden Spektren kann aber nicht geleugnet werden und ist immerhin eine auffallende Erscheinung. — Es ist ferner beachtenswert, dass das Ammoniakspektrum nur durch die Flamme des Ammoniaks und der kohlenstoffärmeren Amine hervorgebracht werden kann, die Flamme des Wasserstoffs im Stickoxydulgas giebt, wie die Knallgasflamme, nur einen matten Lichtschimmer im gelbroten Teile des Spektrums.

Padua, Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

Bemerkungen über das Wasserstoffsuperoxyd.

Von

G. Tammann

in Dorpat.

Da es wünschenswert ist, die Affinitätsgrössen der Basen, die bis jetzt nach einer chemischen Methode nur am Saponifikationsprozess gemessen worden sind, auch noch durchs Studium anderer Reaktionen kennen zu lernen, so versuchte ich, die bekannte katalytische Wirkung der Basen auf Wasserstoffsuperoxyd zu diesem Zwecke zu benutzen. Bekanntlich ist das Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung bei weitem stabiler als in neutraler oder gar alkalischer, infolgedessen hat man sich zu dem Schlusse verleiten lassen, dass die Alkalien die Katalyse bedingen. Die in jener Richtung angestellten Versuche zeigten, dass die Basen überhaupt nicht katalytisch auf das Wasserstoffsuperoxyd wirken. Vielmehr scheint es wahrscheinlich, dass die alkalische Reaktion entweder nur eine Bedingung, oder vielleicht die Ursache einer bedeutenden Beschleunigung der Katalyse ist. Es scheinen zwei gleichzeitig wirkende Ursachen unter der Bedingung alkalischer Reaktion eine schnelle Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds zu bewirken. Die eine derselben ist eine besondere Beschaffenheit der mit der Lösung sich in Berührung befindenden Glaswand, die andere besteht in der Gegenwart von Spuren gelöster Metalloxyde (vorzüglich Eisenoxyd). Unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen wirkten jene beiden Umstände in einer Weise, dass man wohl berechtigt ist, eine nur durch die Wirkung der Basen bedingte Katalyse zu bezweifeln.

Überblickt man den Verlauf der folgenden fünf, unter genau denselben Versuchsbedingungen angestellten, Reaktionen, so wird man gewiss zugeben, dass ein und dieselbe Ursache, der Gehalt der Lösungen an Kali, nicht so verschieden wirken kann, sondern dass die verschiedene Beschaffenheit der Glaswände der Flaschen die bedeutenden Unterschiede veranlasst. In fünf Glasflaschen, die sich äusserlich durch nichts unterschieden, wurden je 0·3 ccm normale Kalilauge und 20 ccm einer 0·046-normalen H_2O_2-Lösung bei 30° sich selbst überlassen. Nach den unter

ϑ verzeichneten Zeiten in Minuten enthielten je 5 ccm jener Lösungen die in mg angegebenen Mengen H_2O_2.

ϑ	I	II	III	IV	V
20	2·97	2·93	3·02	2·98	3·00
270	2·90	2·91	2·95	2·02	2·94
1350	1·75	2·89	2·81	0·26	2·84
2790	0·40	2·64	2·19	0·10	2·75

Fügt man zu einem Liter einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd (1·1 g H_2O_2 im Liter) wechselnde Mengen (von 0·002 bis 0·4 Grammmoleküle) einer starken Base, wie Kali, Natron oder Tetramethylammoniumhydroxyd, so hängt die Geschwindigkeit der Katalyse nicht von der Menge der zugefügten Base, noch von der Natur derselben ab. Enthält aber die Base geringe Mengen von Eisenoxyd, so wird die Katalyse ungeheuer beschleunigt, und man beobachtet für eine gewisse Menge der Base ein deutlich ausgesprochenes Maximum der Geschwindigkeit. Lösungen der genannten Basen, die lange Zeit gestanden hatten, aus denen sich also wohl alles Eisenoxyd in Form einiger winziger Flocken abgeschieden hatte, führen die Katalyse 100mal langsamer zu Ende als diejenigen, welche noch jene Spuren von Eisen enthalten. Eine solche Beschleunigung der Katalyse durch kaum nachweisbare Spuren von Eisenoxyd macht es wahrscheinlich, dass dasselbe wohl nur durch Spuren von aus den Glasgefässen stammendem Eisen- oder Manganoxyd bewirkt wird. Hierfür würde auch der zeitliche Verlauf der unter Einfluss reiner Basen sich vollziehenden Katalyse sprechen; derselbe ist im allgemeinen ein stark beschleunigter, besonders dann, wenn dieselbe langsam verläuft. Viel energischer als die starken Basen wirkt das Ammoniak, doch handelt es sich hier jedenfalls um keine reine Katalyse des Superoxyds, da immer einige Prozente des Ammoniaks während der Katalyse verbrannt werden. Nicht viel schwächer als die starken Basen wirken auf die Selbstzersetzung des H_2O_2 in neutraler Lösung die Salze $ZnSO_4$, $HgCl_4$, KCl, $NaCl$; $CuSO_4$ und besonders $FeCl_3$ katalysieren schneller.

Besonders heftig ist die Reaktion von fein verteiltem Mangansuperoxyd auf neutrale Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd. Es war zu erwarten, dass der Verlauf der Reaktion durch die logarithmische Kurve darstellbar sei, doch zeigt sich, dass die Konstante der Geschwindigkeit im Verlauf der Reaktion um die Hälfte abnimmt. Ein Umstand, der dafür spricht, dass auch das Mangansuperoxyd ein wenig Sauerstoff während der Reaktion verliert. Auffallend ist, dass die Reaktion durch eine Spur schwefelsauren Silbers stark beschleunigt wird.

Schliesslich teile ich einige Gefrierpunkte der Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd mit. Aus diesen folgt, dass die Formel H_2O_2 für Wasserstoffsuperoxyd zu verdoppeln ist.

Gefrierpunktserniedrigung.	H_2O_2 g auf 100 g Wasser.	n Molekel H_2O_2 auf 1000 g Wasser.	Relative Gefrierpunktserniedrigung ν.
0·109	0·295	0·087	0·370
0·152	0·367	0·108	0·414
0·200	0·457	0·134	0·438
0·279	0·568	0·167	0·491
0·367	0·705	0·208	0·520
0·472	0·873	0·257	0·541
0·609	1·080	0·318	0·564
0·785	1·331	0·392	0·590

Die relativen Erniedrigungen ν lassen sich in Abhängigkeit von der Konzentration n durch zwei gerade Linien $\nu = 0{\cdot}258 + 1{\cdot}395\,n$ und $\nu = 0{\cdot}440 + 0{\cdot}385\,n$ darstellen. Bei $n = 0{\cdot}18$ schneiden sich dieselben. Extrapoliert man für $n = 0$ den Wert $\nu = 0{\cdot}258$, so erhält man die molekulare Erniedrigung 8·79, eine Zahl, die halb so gross ist, als die normale molekulare Gefrierpunktserniedrigung 18·5 eines Nichtelektrolyten. Demgemäss hätte man die Formel des Wasserstoffsuperoxyds H_4O_4 zu schreiben. Schöne[1]) hat die Frage nach dem Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds dem elektrischen Strom gegenüber durch elektrolytische Versuche dahin entschieden, dass dasselbe ein Nichtleiter des Stromes ist. Diese Ansicht wird jetzt sowohl durch die Gefrierpunktserniedrigung, als auch durch den Befund, dass eine 1% Lösung des H_4O_4 nicht besser leitet als gewöhnliches destilliertes Wasser, bestätigt.

[1]) Lieb. Ann. **197**, 137. 1879.

Bemerkungen zu einem Einwande des Herrn M. Pupin gegen die kinetische Natur des osmotischen Druckes.

Von

G. Bredig.

(Mit einem Holzschnitt.)

Einwand Pupins.

In einer interessanten Arbeit des Herrn Pupin,[1]) welche aus thermodynamischen Gründen die kinetische Natur des osmotischen Druckes bestreitet, findet sich ein Beispiel, welches in besonders drastischer Weise den Gegensatz der kinetischen und der statischen Auffassung des osmotischen Druckes durch die Herren van't Hoff-Arrhenius und Pfeffer-Pupin aufrollt. Der Autor stellt nämlich die Frage, wie bei Annahme einer völligen Analogie mit der Gastension denn eine 49prozentige Chlorcalciumlösung mit ihrem osmotischen Drucke von 53 Atmosphären überhaupt noch in dünnwandigen Gefässen aufbewahrt werden könne, wenn derselbe, wie bei den Gasen, aus den Stössen der Moleküle des gelösten Körpers gegen die Gefässwände resultiere. Ich muss gestehen, dass mich dieser Einwand im ersten Augenblicke frappierte, wenn ich mir auch bald klar machte, dass es den Herren van't Hoff und Arrhenius wohl niemals eingefallen ist, die Existenz dieses Druckes auch ausserhalb einer Lösung zu behaupten und unter Umständen, wo die Einwirkung des Lösungsmittels aufhört, wie dies in dem Pupinschen Einwande der Fall wäre. Andrerseits konnte ich mir in Übereinstimmung mit der Ansicht des Herrn Pupin nicht verhehlen, dass gerade diese Gegenwart und Einwirkung des Lösungsmittels doch die notwendige Vorbedingung für den Eintritt des gasähnlichen Zustandes sei; mit der Intensität dieser Einwirkung wächst und fällt die Analogie mit den Gasen, (deshalb ist ihre Grenze abhängig von der Natur des Lösungsmittels, vergl. die Reihe Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, Naphtalin etc.), daher

[1]) M. Pupin, Der osmotische Druck und seine Beziehung zur freien Energie. Inaugural-Dissertation. Berlin den 20. Juli 1889.

ist aber ein gasähnlicher (also kinetischer) Zustand nur unter dieser Einwirkung vorhanden und hört sofort auf, sobald diese Einwirkung beseitigt ist. Es sei betont, dass diese Auffassung durchaus nichts Neues bietet, dass sie vielmehr wohl einem Jeden eigen ist, der den Begriff des osmotischen Druckes kennen gelernt hat.

Immerhin zeigt aber die Aufstellung des obigen Einwandes von Pupin, dass, wenn auch das Resultat des Lösungsvorganges unzweifelhafte Analogie mit dem Gaszustande besitzt, der Weg, auf dem dieser Zustand erreicht wird, keineswegs unabhängig gedacht werden kann von der Einwirkung resp. Natur des Lösungsmittels, die bei den theoretischen Betrachtungen über den osmotischen Druck denn doch etwas mehr Beachtung verdient und die auch Herr Pupin berücksichtigt wissen will. Herr van't Hoff drückt diese Abhängigkeit bekanntlich durch den Koeffizienten i aus.

Über den Zustand der Lösungen.

Rolle des Lösungsmittels.

Es sei im Folgenden darzulegen gestattet, wie ich mir dieses Zustandekommen des gasähnlichen Zustandes vorstelle, um auf Grund dieser Betrachtungen den Einwendungen von Pupin näher zu treten.

Bekanntlich zeigen auch die Gase und Dämpfe mit abnehmendem Volumen eine erhebliche Abweichung vom Boyle-Gay-Lussacschen Gesetze, als deren Ursache van der Waals in guter Übereinstimmung von Beobachtung und Rechnung eine konstante „spezifische Anziehung a" der gleichartigen Moleküle unter einander annimmt. Mit dem Einflusse dieser spezifischen Anziehung wächst auch die Abweichung von dem vollkommenen Gaszustande. Denken wir uns diese Anziehung a für einen bestimmten Körper plötzlich durch eine äussere Kraft K um einen bestimmten Betrag vermindert, so wird das Verhalten des Körpers sich offenbar wieder dem der vollkommenen Gase nähern und zwar desto mehr, je mehr diese äussere Kraft K sich dem Werte von a nähert. Die Analogie mit den Gasen existiert nunmehr bei einem Drucke und einem Volumen, bei welchem sie ohne Einwirkung dieser äusseren Kraft infolge des überwiegenden Einflusses von a, der „spezifischen Anziehung" der Moleküle, nicht vorhanden war.

Aus den klassischen Arbeiten von van't Hoff und Arrhenius geht nun hervor, dass die Körper bei Gegenwart von Lösungsmittel thatsächlich mehr oder minder dem Gaszustande näher gerückt werden. Die Moleküle des Lösungsmittels also müssen diese äussere Kraft K besitzen,

welche die „spezifische Anziehung“ a der Moleküle des gelösten Körpers untereinander mehr oder minder aufhebt, sodass die Tension des Körpers in höherem Grade zum Ausdrucke kommt, die dann allerdings gemäss den Theorien der Herren van't Hoff-Arrhenius und neuerdings von Nernst alleinige kinetisch-physikalische Funktion des gelösten Körpers ist. Man kann sich dies so vorstellen, dass die Anziehung K der Moleküle des Lösungsmittels auf die (also nicht mit ihnen gleichartigen) Moleküle des zu lösenden Körpers die „spezifische Anziehung“ a der (unter sich gleichartigen) Moleküle des zu lösenden Körpers mehr oder minder aufhebt, die Kraft K also der Anziehung a äquivalent und entgegengerichtet wirkt. In diesem Widerspiele der beiden entgegengesetzten Kräfte liegt also in der That ein statischer Ursprung des osmotischen Druckes, wie ihn Herr Pupin behauptet, und ist die dualistische und chemische Natur der Lösungen ausgedrückt. Das Resultat dieses Widerspieles ist aber nunmehr die Geltung einer gewissen Tension, die dem gelösten Körper zukommt und die sehr wohl kinetischer Natur sein kann, die Pupin dem osmotischen Drucke bestreitet. Hört freilich die Vorbedingung dieses Zustandes, nämlich die Gegenwart von Lösungsmittel, auf, so folgt der Körper natürlich seiner ursprünglichen Zustandsgleichung, die seine Tension auf ein geringeres Mass zurückführt.

Ausdruck der Wirkung des Lösungsmittels.

Wir wollen ferner einmal näher auf das Wesen dieser Kraft K, die zwischen verschiedenartigen Molekülen wirkt, eingehen und ihren Ausdruck zu finden suchen: Dieselbe wurde zunächst ebenfalls als eine „spezifische Anziehung“ bezeichnet, aber sie wirkt nicht unter gleichartigen Molekülen, wie bei van der Waals, sondern zwischen verschiedenartigen, nämlich zwischen denen des Lösungsmittels und denen des gelösten Körpers. Sie ist demnach eigentlich eine „chemische“ Kraft, also wohl der Ausdruck ihrer „Affinität“, die bekanntlich durch das Produkt K zweier Konstanten ausdrückbar ist, von denen die eine von der Natur des gelösten Körpers, die andere von der Natur des Lösungsmittels abhängt. Nach genau denselben Betrachtungen,[1]) wie sie van der Waals für homogene Systeme anstellt, halte ich auch für Lösungen die Kenntnis des Ortes und der Kräftefunktion der verschiedenartigen Molekeln für entbehrlich und setze diese „Affinität“ des Lösungsmittels und des

[1]) Vgl. van der Waals, Kontinuität (deutsch von Roth) S. 60 und Ostwald, Lehrbuch **1**, 201 u. 202.

Gelösten dem Produkte aus den Konzentrationen (Anzahl Grammen im Liter, also „Dichten") des Lösungsmittels und des Gelösten proportional. Im Lösungszustande ist also das Glied $\frac{a}{v^2}$ um den Ausdruck $K \cdot \frac{1}{v} \cdot \frac{1}{v_1}$ vermindert in Rechnung zu setzen, wenn v das Volumen des gelösten Körpers, v_1 das des Lösungsmittels (die Reciproke der Gramm-Konzentration in der Volumeneinheit) bedeutet. Dies ist auch der Ausdruck der wirksamen Mengen nach Guldberg-Waage.

Zustandsgleichung für Lösungen.

In der Boyleschen Formel muss mithin[1]) der Druck p in Lösungen nicht um die Grösse $\frac{a}{v^2}$ vermehrt werden, sondern nur um das korrigierte Glied

$$\left(\frac{a}{v^2} - K \cdot \frac{1}{v} \cdot \frac{1}{v_1}\right) = \frac{1}{v}\left(\frac{a}{v} - \frac{K}{v_1}\right). \qquad (1)$$

Die allgemeine Zustandsgleichung für Lösungen würde also lauten:

$$\left\{p + \frac{1}{v}\left(\frac{a}{v} - \frac{K}{v_1}\right)\right\}(v - b) = R(1 + \alpha t). \qquad (2)$$

In derselben sind also a und b zwei nur von der Natur des gelösten Körpers abhängige Konstanten, während K das Produkt zweier Konstanten ist, von denen die eine (β) nur von der Natur des Lösungsmittels, die andere von der der gelösten Substanz abhängig ist. v_1 ist eine neue Variable. Übrigens gilt die Beziehung $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{v_1}\right)$, wobei $\frac{1}{v}$ mit steigendem $\frac{1}{v_1}$ fällt. Der Einfachheit halber setze ich das Glied

$$\left(\frac{a}{v} - \frac{K}{v_1}\right) = A. \qquad (3)$$

Es muss hier korrekter wohl auch die „spezifische Anziehung" der Moleküle des Lösungsmittels untereinander berücksichtigt werden, was ich oben der Einfachheit halber unterliess, es wäre dann zu schreiben

$$\left(\frac{a}{v^2} - \frac{K}{v v_1} + \frac{\beta}{{v_1}^2}\right),$$

wobei β die „spezifische Anziehung" des Lösungsmittels nach van der Waals bedeutet. Die Ableitung dieser Grössenfunktion nach van der

[1]) Vgl. Ostwald, Lehrbuch 1, 202.

Waals ist offenbar identisch mit der Theorie der spezifischen Wirkungskoeffizienten[1]) nach Guldberg-Waage-Ostwald und nur ein Spezialfall derselben für homogene Massen. Diese „spezifischen Affinitätskoeffizienten" sind bekanntlich nur abhängig von der Natur der zugehörigen Substanz und unabhängig von der Natur der Körper, denen gegenüber sie sich bethätigen. Übt nun ein Komplex von Molekülen eine spezifische Anziehung $\sqrt{a}$ aus auf einen anderen Molekularkomplex, welcher die spezifische Anziehung $\sqrt{\beta}$ hat, so wird die resultierende Anziehung zwischen beiden ausser durch das Produkt der wirksamen Menge $\left(\frac{1}{v}\cdot\frac{1}{v_1}\right)$ ausgedrückt sein durch die Grösse $\sqrt{a}\cdot\sqrt{\beta}$. Sind aber die Moleküle beider Komplexe gleichartig, so ist $\sqrt{\beta}=\sqrt{a}$ und die resultierende „spezifische Anziehung" nach van der Waals ist a. Ist also die Konstante a für einen beliebigen Körper nach van der Waals bekannt, so ist umgekehrt der „spezifische Affinitätskoeffizient" desselben, wie er sowohl gleichartigen wie heterogenen Molekülen gegenüber zum Ausdrucke kommt $=\sqrt{a}$. Ist also β die kritische Konstante für das Lösungsmittel, die ja in den meisten Fällen bekannt ist, so wird

$$K=\sqrt{a}\cdot\sqrt{\beta} \tag{4}$$

und unsere Gleichung lautet demnach:

$$\left\{p+\left(\frac{a}{v^2}-\frac{\sqrt{a\beta}}{v\,v_1}+\frac{\beta}{v_1{}^2}\right)\right\}(v-b)=R(1+\alpha t). \tag{5}$$

Bei konstanter Temperatur sind diese Gleichungen (2) und (5) durch eine gekrümmte Oberfläche dargestellt.[2])

Es werden also die Abweichungen der Lösungen vom van't Hoff-Raoultschen Gesetze lediglich ausgedrückt durch ihre kritischen Konstanten. Die „spezifische Anziehung" a nach van der Waals ist nur das Quadrat eines Guldberg-Waageschen Wirkungskoeffizienten, denn es ist nicht einzusehen, weshalb ein Komplex einer ungleichartigen Masse gegenüber einen andern spezifischen Wirkungskoeffizienten haben soll, als einer gleichartigen gegenüber, falls dieser Koeffizient wirklich nur von der Natur der zugehörigen wirksamen Masse abhängt. Zur Prüfung dieser Gleichung wäre nur die Kenntnis der „osmotischen Isothermen" solcher (nicht dissociierter) Flüssigkeitsgemische erforderlich, für welche die kritischen Konstanten ihrer Komponenten nach van der Waals schon

[1]) Vgl. Ostwald, Lehrbuch **2**, 593 u. f., 604 u. f.

[2]) Vgl. R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **30**, 401. Diese Zeitschr. **1**, 203 und Bakhuis Roozeboom, diese Zeitschr. **1**, 204, 365; **2**, 449, 513; **3**, 31.

bestimmt worden sind. Es ist hier also eine experimentelle Kontrolle meiner Theorien möglich, die ich zur Zeit noch nicht anstellen konnte. Die Publikationen von Nernst[1]) zwingen mich aber zu einer Bekanntgabe meiner Theorien auch ohne experimentelle Prüfung, die ich indessen möglichst bald nachzuholen hoffe. Übrigens erhebt obige Gleichung vorläufig durchaus noch nicht den Anspruch völliger Korrektheit und Originalität, sie soll nur den Weg andeuten, auf welchem man nach meiner Ansicht zu einer rationellen Vorstellung über die Einwirkung des Lösungsmittels gelangen kann.

Anwendungen der Zustandsgleichung.

In einer derartigen Gleichung[2]) dürften wohl die Anschauungen von van't Hoff-Arrhenius, sowie die von Pupin über den osmotischen Druck zur Darstellung kommen: Die kinetische Theorie des osmotischen Druckes kommt in dieser Gleichung in der von erstgenannten beiden Forschern schon angewandten allgemeinen Form des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes zum Ausdruck, die statische Auffassung Pupins dagegen in dem Gliede $\left(\frac{a}{v} - \frac{K}{v_1}\right)$, welches auch die Abhängigkeit von der Natur des Lösungsmittels (und zugleich mit der Konstante b auch von der Natur der gelösten Substanz) und das Vorhandensein einer „Anziehungskraft" (Pupin, l. c. S. 39 und 40) zwischen reinem Lösungsmittel und Gelöstem zur Geltung bringt.

Das Glied $A = \left(\frac{a}{v} - \frac{K}{v_1}\right)$ giebt uns in der That einen Ausdruck dafür, weshalb sich Lösungen trotz ihrer ausgesprochenen dualistisch-chemischen Natur dem allgemeinen gasähnlichen Zustand bei zunehmender Verdünnung mehr oder minder rasch nähern.

Ursache der Analogie mit den Gasen.

Nähert sich der mit abnehmendem v_1 wachsende Wert von $\frac{K}{v_1}$ dem Werte von $\frac{a}{v}$, so wird mit zunehmender Verdünnung der Wert A immer mehr verschwinden und obige Gleichung (2) geht in die von Bernoulli-Budde[3]) und schliesslich bei Vernachlässigung von b bei geringen Drucken

[1]) Nernst, diese Zeitschr. **4**, 129, 372.

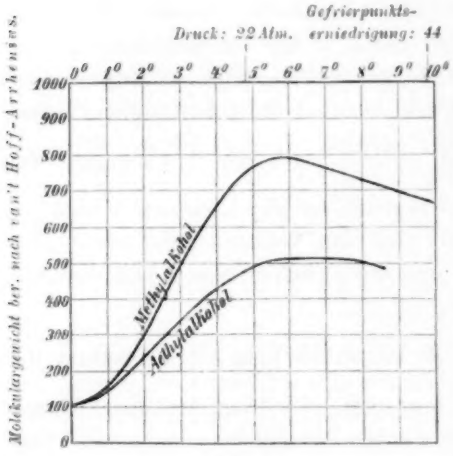
[2]) Ich benutze hier der Anschaulichkeit wegen Gleichung (2) anstatt der Gleichung (5).

[3]) Vgl. Ostwald, Lehrbuch **1**, 199.

in die Gleichung von Boyle-Gay-Lussac über; es ist der vollkommene gasähnliche Zustand der Lösung eingetreten.

Zu grosse Depressionen bei steigendem Druck.

Andererseits kann bei steigendem Drucke (also namentlich bei stark löslichen Körpern) A gegen p relativ unbedeutend werden und der Einfluss von b zu überwiegen beginnen; hierin könnte vielleicht auch die Erklärung einiger mit zunehmender Konzentration absteigender Molekularkurven liegen, wie sie von Beckmann[1]) für Acetoxim, Acetophenonoxim, Linkskampheroxim, Äthylbenzoat in Benzol, für Benzaldoxim und Phenol in Eisessig beobachtet wurden.



Einen solchen Fall scheinen auch die von mir neuerdings nach Beckmanns Methode gefundenen Molekulargewichtskurven darzustellen, die in nebenstehender Figur wiedergegeben sind. Es sind die der Lösungen von Methyl- und Äthylalkohol in Benzol. Letztere hat schon Beckmann bis zu einer Depression von 5° verfolgt; meine Beobachtungen stimmen mit den seinen fast völlig überein und auch bei letzteren ist schon eine leise Wendung der Kurve erkennbar. Denkt man sich diese Kurven um 180° gedreht, so stellen sie den Verlauf von pv mit steigendem Drucke p dar,[2]) nur liegt der Nullpunkt der Abscissenaxe rechts. Die Kurven erinnern stark an die Isothermen der Kohlensäure (vgl Ostwalds Lehrbuch **1**, 141). Ich glaube kaum, dass dies allein konstanten Versuchsfehlern[3]) zuzuschreiben ist, indessen muss der Fall noch eingehender geprüft werden.

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 740.

[2]) Die Korrektion des mittleren Temperaturunterschiedes von 5° ist wohl unbedeutend und wirkt den konstanten Versuchsfehlern entgegen.

[3]) Beckmann, diese Zeitschr. **2**, 719, 742.

Zu kleine Depressionen bei steigendem Druck.

Wird mit steigender Konzentration der Lösung v_1 sehr gross, so treten zu kleine Gefrierpunktsdepressionen ein und A nimmt allmählich den Wert $\frac{a}{v}$ an, die Gleichung (2) geht in die gewöhnliche Zustandsgleichung des gelösten Körpers über, derselbe wird schliesslich ungelöst abgeschieden.

Deutung des Einwandes von Pupin.

Diese Vorstellungen scheinen mir auch eine Deutung des im Eingange dieser Zeilen wiedergegebenen Einwandes von Pupin gegen die kinetische Natur des osmotischeu Druckes zu geben. Würden nämlich die Moleküle des gelösten Körpers sich über das Volumen der Lösung hinaus verbreiten, so würde, da hier die Einwirkung des Lösungsmittels aufhört (also $\frac{1}{v_1} = 0$ ist), ihre gegenseitige spezifische Anziehung bedeutend grösser (nämlich nicht mehr um das Glied $\frac{K}{v \cdot v_1}$ vermindert, wie dies innerhalb der Lösung der Fall ist,) zum Ausdruck kommen und daher bei nicht gasförmigen Körpern eine viel stärkere Verdichtung bis zum ungelösten Zustande nach der reinen Gleichung von van der Waals bewirken. Es wäre so ein perpetuum mobile möglich, folglich ist die Annahme Pupins, dass der osmotische Druck, wenn er auf einer Bewegung innerhalb der Lösung beruht, auch auf die heterogenen Wände wirken müsste, unrichtig.

Dass thatsächlich ein solcher Druck gegen das Lösungsmittel existiert, beweisen die Versuche von Pfeffer und die von de Vries[1]) mit beweglichen osmotischen Wänden direkt. Es ist eben die Resultante einer gewissen Tension des gelösten Körpers, die höchst wahrscheinlich durch die Gleichung von van der Waals ausgedrückt wird, ferner der „Affinität" $\left(\frac{\text{Gelöstes}}{\text{Lösungsmittel}}\right)$ und der diesen beiden entgegengesetzt wirkenden Anziehung der Moleküle des gelösten Körpers untereinander.

In einer derartigen noch durch einen Affinitätsfaktor modifizierten Zustandsgleichung der Lösungen nach van der Waals dürfte wohl auch eine Versöhnung der Theorien von van't Hoff[2]) und Guldberg-Waage zu finden sein.

---

[1]) De Vries, diese Zeitschr. **2**, 415; siehe auch Nernst: ibid. **4**, 373.
[2]) Vgl. Ostwald, Lehrbuch **2**, 727.

Zu grosse Depressionen bei geringem Druck.

Wird ferner $\frac{K}{v_1}$ bei stark verdünnten Lösungen sehr gross im Verhältnis zu $\frac{a}{v}$, so wird das nach van der Waals konstruierte Korrektionsglied sogar negativ, man wird also zu grosse Gefrierpunktsdepressionen erhalten, was ja bekanntlich oft mit der Erfahrung übereinstimmt. Diese Erscheinung kann also auf Grund obiger Anschauung zuweilen auch ohne die Annahme einer Dissociation erklärt werden, indessen liegt die Auffassung näher, dass dieselbe Erscheinung sowohl aus der einen wie aus der anderen Ursache herrühren kann. Man kann also bei hinreichend starken Verdünnungen zuweilen auch bei Nichtelektrolyten zu grosse Depressionen erwarten, jedoch liegt diese Grenze wohl zumeist über einem sehr grossen Volumen. Hieraus erklärt sich wohl auch die merkwürdige Thatsache, dass Herr Ramsay[1]) für Lösungen von Metallen (die ohnehin schon gewisse Analogien mit Wasserstoff erwarten lassen) öfters Depressionen gefunden hat, welche dem halben bisher angenommenen Atomgewichte derselben entsprechen. Aus diesem Umstande und der Form der Gleichung sieht man, wie kompliziert sich die Verhältnisse schon für Nichtelektrolyten gestalten können, wie viel mehr muss dies erst bei dissociierten Körpern der Fall sein, die ja nach Arrhenius und Ostwald als Analoga von Gasgemischen aufzufassen sind. Die allgemeinen Gesetze, welche den osmotischen Druck beherrschen, müssen also offenbar zunächst an homogenen gelösten Körpern, an Nichtelektrolyten, verfolgt werden, ehe man auch die Fälle völlig überschauen kann, in denen Lösungsgemische, wie die Lösungen von Elektrolyten, vorliegen. Das Studium nicht dissociierter Lösungen (namentlich durch Anwendung von Alkohol, Äther, Benzol etc.) innerhalb weiter Druck- und Temperaturgrenzen in demselben Masse anzuregen, wie es schon die dissociierten Lösungen erfahren haben, ist der Hauptzweck dieser Zeilen, die im übrigen keineswegs die starke Verbreitung der Dissociationen in Zweifel ziehen wollen.

Es scheint vielmehr hier wieder der Übergang zwischen physikalischer und chemischer Natur der Lösung und Kontinuität gegenseitiger physikalischer Beeinflussung nicht gleichartiger Moleküle in chemische (also die wohl allgemein angenommene Identität des Wesens physikalischer und chemischer Kräfte) aufzutauchen, weshalb ich mich nicht gescheut habe, der Anziehung K den Namen „Affinität“ zu geben, obwohl deren Definition wohl nicht mit dem von Ostwald, Arrhenius und van't Hoff so erfolgreich aufgestellten Begriffe ganz identisch ist.

[1]) Ramsay, diese Zeitschr. **3**, 359.

Dissociation.

Hat nämlich die wirksame Menge $\left(\frac{1}{v_1}\right)$ des Lösungsmittels ein bestimmtes Maximum erreicht, so wird bei einer gewissen Disposition der Atome, die von ihrer Art und Bindung abhängt, die Anziehung K nicht mehr allein das dynamische Gleichgewicht der Moleküle untereinander regulieren, sondern auch das Gleichgewicht der Atome, mag dieses ein dynamisches oder statisches sein, verändern. Es entsteht Dissociation und diese nimmt mit steigender wirksamen Masse des Lösungsmittels in der Volumeneinheit zu. — Wie erwähnt, wird dieser Zustand nicht immer erreicht werden können, da hierzu eine gewisse Labilität[1]) des atomistischen resp. iontischen Gleichgewichtes der aufeinander wirkenden Moleküle erforderlich ist, daher derselbe bei hochmolekularen Lösungsmitteln (Kohlenwasserstoffen) auch für Elektrolyten[2]) weniger leicht eintritt. Diese Grenze hängt wahrscheinlich auch von der Tension der Ionen ab, denen durch die Affinität der Ionen untereinander das Gleichgewicht gehalten wird. Das Spiel, das bei den Molekülen zwischen spezifischer Anziehung a homogener Moleküle, der Affinität K verschiedenartiger Moleküle und der Tension begann, setzt sich hier zwischen innerer Kohäsion der Moleküle (der „Affinität" der Ionen zu einander), Tension und Affinität[3]) des Ions zu dem Lösungsmittel und seinen Ionen fort. Es lassen sich so „osmotische Dissociationsdrucke" aufstellen, wie sie auch Nernst neuerdings in Beziehung zur Löslichkeit der Elektrolyten setzt.[4])

Hydratbildung.

Hat der Affinitätsfaktor $\frac{K}{v_1}$ dagegen ein gewisses Maximum erreicht, während andererseits das Gleichgewicht der Atome zu stabil für das Eintreten einer Dissociation ist, so können sich zuweilen auch ungespaltene

[1]) Dieser Begriff nähert sich wohl eher dem der „Affinität" nach Ostwald-Arrhenius und van't Hoff.

[2]) Bekanntlich werden nach Raoult für Elektrolyte in Alkohol und Äther normale Werte erhalten und hemmt ein Zusatz von Aceton etc. nach Ostwald die Reaktionsgeschwindigkeit. (Vgl. diese Zeitschr. **2**, 353, 853. Ostwald, Lehrbuch **2**, 807).

[3]) Sollte der Dissociationsdruck (auch der Gase) in Beziehung zu den Zustandsgleichungen der Verbindung und ihrer Komponenten stehen, sodass im Grunde die „spezifischen Affinitätskoeffizienten" durch die Konstante a von van der Waals ausgedrückt wären? (Vgl. Ostwald, Lehrbuch **2**, 670 u. f.).

[4]) Nernst, diese Zeitschr. **4**, 375 u. f.

Moleküle des Gelösten und des Lösungsmittels chemisch associieren und es tritt „Hydratbildung“ ein.

Vom Übergang aus dem ungelösten in den gelösten Zustand.

Zur „Lösungstension“.

Die jüngsten Arbeiten von Nernst haben offenbar zu meinen Theorien parallele Bahnen eingeschlagen, denn obige Zustandsgleichung muss uns auch die Daten für den Übergang vom gelösten in den ungelösten Zustand, kurz also eine Theorie der Löslichkeit, geben. Indessen bin ich weit entfernt, Herrn Nernst das Recht seiner Priorität in der Aufstellung einer Analogie der Löslichkeit mit dem Dampfdrucke antasten zu wollen. Nur glaube ich einen Unterschied zwischen seiner Auffassung und der meinen hervorheben zu müssen. Der genannte Forscher vernachlässigt absichtlich das Vorhandensein „spezifischer Anziehungskräfte“ (l. c. S. 374) zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz und muss daher seine Betrachtungsweise auf wenig lösliche Körper und auf Lösungen „gleicher molekularen Konstitution“ einschränken. Er gelangt so allerdings einfacher zu interessanten praktischen Resultaten. Für gesättigte Lösungen existiert nun bekanntlich diese Gleichheit sehr oft nicht, darum ist auch die Löslichkeit so ungeheuer von der Natur des Lösungsmittels abhängig und beweist bei Annahme einer konstanten „Lösungstension“ der Körper, dass diese in nicht zu vernachlässigender Weise von solchen spezifischen Anziehungen beeinflusst wird, als welche meine „Affinität“ K sich darstellt, und welche gerade den Gaszustand herbeiführen. Ich glaube daher meine Auffassung der „Lösungstension“ als die Resultante der gewöhnlichen Tension und der spezifischen Anziehung resp. Affinität K nicht gleichartiger Körper für allgemeiner halten zu können, da sie auch stark lösliche Körper und verschiedene Lösungen von „nicht gleichartiger molekularen Konstitution“ umfasst und sowohl den physikalischen wie chemischen Auffassungen über die Natur der Lösungen und des osmotischen Druckes nahekommen dürfte.

Ich verzichte vorderhand auf eine eingehendere Darstellung des Überganges von dem gelösten in den ungelösten Zustand, wie ich sie ursprünglich beabsichtigt hatte, und möchte hier nur einige kurze Bemerkungen dazu niederlegen.

Veränderung der Löslichkeit durch Druck.

1) Die Veränderlichkeit der Löslichkeit durch mechanischen Druck welche nach Versuchen von Sorby und Braun[1]) mit dem Volum des ge-

[1]) Vgl. Ostwald, Lehrbuch **1**, 374. Braun, diese Zeitschr. **1**, 259.

lösten und ungelösten Körpers in Beziehung steht, deutet ebenfalls auf einen Zusammenhang der Löslichkeit mit der reinen Zustandsgleichung desselben nach van der Waals. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich auch hier Beziehungen zwischen den Eigenschaften der gelösten und ungelösten, festen und flüssigen Körper und auch Beziehungen dieser zur Löslichkeit und Affinität ergeben wie z. B. schon Wald[1]) betreffs der Cohäsion andeutet.

2) Die Löslichkeit selbst bietet ferner (vgl. Nernst) eine auffallende Analogie mit dem Dampfdrucke. Ein Unterschied besteht insofern, als sie im allgemeinen offenbar sowohl von der Natur des Lösungsmittels wie von der des gelösten Körpers abhängt, deren Funktion aber nach obiger Gleichung in den Abweichungen vom Raoult-van't Hoffschen Gesetze, also in den „osmotischen Isothermen", zum Ausdrucke kommen muss.

Übergang der Isothermen.

3) (Vgl. Ostwalds Lehrbuch **1**, 264—310). Die osmotische Isotherme des gelösten Körpers, welche eine Fläche ist, endigt mit der gewöhnlichen Zustandskurve desselben, indem sie (wenn $\frac{1}{v_1} = 0$ wird) in eine Linie übergeht, und wird durch diese bei völlig mischbaren Flüssigkeiten[1]) direkt fortgesetzt (da $\frac{1}{v_1}$ kontinuierlich bis 0 fällt, teilweise Analogie mit den permanenten Gasen), bei gesättigten Lösungen dagegen (wo $\frac{1}{v_1}$ ein konstantes Minimum erreicht, vergl. Ostwalds Lehrbuch **2**, 643) setzt sich die osmotische Isotherme nach einem zu einer Koordinatenaxe parallelen Sprunge in der gewöhnlichen Zustandskurve nach van der Waals (Kompressibilität) fort. [Hieraus erklärt sich vielleicht auch die häufige Kontraktion beim Lösen, da der gelöste Körper doch unter einem oft recht bedeutenden Drucke steht, der bei derartigen Berechnungen bisher wohl nie berücksichtigt worden ist.]

Bedingung des gelösten Zustandes.

4) Bedingungen des gelösten Zustandes für dasselbe Lösungsmittel: Die Existenz eines ungelösten Körpers neben seiner Lösung ist an das Vorhandensein eines bestimmten osmotischen Druckminimums gebunden. Diese „osmotische Spannkraft" (Nernsts „Lösungstension") hängt von der Natur des gelösten Körpers und der Temperatur ab, im allgemeinen auch von der Natur des Lösungsmittels, von der Temperatur in der Weise, dass sie mit steigender Temperatur zunimmt.

[1]) Wald, diese Zeitschr. **3**, 572.

Kritische Zustände.

5) Es sind auch für Lösungen teilweise Analoga mit der kritischen Temperatur und dem kritischen Drucke der Gase zu erwarten.[1])

Colloïde.

6) Eine Analogie der überhitzten Flüssigkeiten (Kurve $l\gamma$ Ostwalds Lehrbuch **1**, 273) bieten vielleicht die Colloïde.[2]) (?)

Übersättigte Lösungen.

7) Eine Analogie für die übersättigten Dämpfe (Kurve $B\alpha$) sind die übersättigten Lösungen.

Löslichkeit und Siedepunkte.

8) Die Bestimmung der Löslichkeiten verspricht ähnliche Ausbeute durch Vergleichung (besonders an Nichtelektrolyten), wie die Bestimmung des Siedepunktes, falls man die Temperaturen vergleicht, bei welchen gesättigte Lösungen gleichen osmotischen Druck haben.

Kalorimetrie.

9) Die Lösungswärme ist also als eine Summe einer Verdampfungswärme und einer Reaktionswärme aufzufassen.

Die Verdünnungswärme von Nichtelektrolyten innerhalb der dem van't Hoff-Raoultschen Gesetze folgenden Konzentrationen (wo also die Veränderungen des „chemischen" Zustandes der Lösung $= 0$ ist; für Alkohol und Äther als Lösungsmittel sind diese Grenzen bekanntlich sehr weit) dürfte vielleicht ebenfalls auf Grund einer adiabatischen Gleichung[3]) Aufschluss über die innere Arbeit der Moleküle geben, falls sie messbar ist.

---

[1]) Vgl. van der Waals, Kontinuität S. 146. Ostwald, Lehrbuch **1**, 361.

[2]) Vgl. van Bemmelen, diese Zeitschr. **2**, 759.

[3]) Vgl. Ostwald, Lehrbuch **1**, 213 u. f. sowie die Arbeiten von Lummer und Pringsheim. Verhandlungen d. physikal. Gesellsch. Berlin 1887, S. 136.

Berlin, im September 1889.

Über das Verhalten der Colloidsubstanzen gegen das Raoultsche Gesetz.

Von

E. Paternò.

Obwohl im Zeitraum der letzten zwei Jahre Raoults kryoskopische Methode zur Molekulargewichtsbestimmung eine ausgedehnte Anwendung gefunden hat, so sind doch nur wenige Daten bekannt geworden, welche die Colloidsubstanzen betreffen. Ich und Nasini beobachteten zuerst,[1]) dass ungefähr zweiprozentige, wässrige Albumin- und Gelatinelösungen eine Erniedrigung des Gefrierpunktes hervorriefen, welche höchstens einige Hundertstel-Grade betrug und darum der unvollständigen Reinheit der angewandten Substanzen zugeschrieben werden durfte. Später sammelten Brown und Morris[2]) bei ihren weiteren Studien über das Molekulargewicht der Kohlenhydrate einige Daten über Inulin, Malzdextrin, Arabinsäure und Dextrin und beobachteten bei der Gefrierpunktsbestimmung der wässerigen Lösungen dieser Substanzen nur ganz geringe Erniedrigungen. So wurde für eine Inulinlösung, welche 17·614 g in 105·7 g Lösungsmittel enthielt, eine Erniedrigung $= 0{\cdot}004° - 0{\cdot}006°$ gefunden; für Malzdextrin bei einer Lösung von 8·6114 g in 94·71 g Wasser war sie $= 0{\cdot}058° - 0{\cdot}060°$; für Gummi arabicum bei einer Lösung von 11·928 g in 92·50 g Wasser $= 0{\cdot}25° - 0{\cdot}255°$. Die Autoren halten sich nun für berechtigt, aus diesen Zahlen Schlüsse zu ziehen, um die Molekulargewichte der genannten Substanzen zu bestimmen.

Auch ich habe in letzter Zeit einige Bestimmungen mit Colloidsubstanzen ausgeführt, und wenn auch die Resultate meiner Versuche im allgemeinen den früher mit Albumin und Gelatine erhaltenen, sowie denen von Brown und Morris entsprechen, so kann man dies doch nicht von den Schlüssen sagen, welche man aus ihnen ziehen muss.

Es ist indess bemerkenswert, dass Ostwald in seinem Lehrbuch der allgemeinen Chemie (**1**, S. 527) bei der Definition der Colloid-

[1]) Gazz. chim. **19**, 205.

[2]) Journ. of the Chem. Soc. 1889, S. 462.

substanzen sagt, dieselben unterschieden sich dadurch von den Krystalloiden, dass letztere sich mit grösserer oder geringerer Änderung der Temperatur in Wasser lösen, dass sie den Siedepunkt erhöhen, den Gefrierpunkt erniedrigen und im allgemeinen einen starken Einfluss auf die Eigenschaften der Lösung ausüben, während erstere diese Eigenschaften nicht besitzen; ihre Lösungen seien darum mehr mechanische Gemische als Verbindungen. — Soviel ich aber weiss, hat sich Niemand damit beschäftigt, experimentelle Daten über diesen Gegenstand zu sammeln, mit Ausnahme dessen, was die Dampftension betrifft.[1]) Die Versuche, welche ich, ausser den oben angegebenen mit Nasini, noch ausführte, sind allerdings nicht zahlreiche, aber trotzdem glaube ich mit ihrer Publikation nicht zögern zu dürfen, da sie meiner Ansicht nach schon jetzt hinreichen, um die Bedeutung und die Tragweite des Gegenstandes, mit dessen Studium ich begriffen bin, zu zeigen. — Wie Brown und Morris machte auch ich einige Versuche mit Dextrin und Gummi in wässeriger Lösung, da ich aber überzeugt war, dass es für Substanzen wie Gummi arabicum, Dextrin, die Albuminoide, Gelatine und ähnliche einer nicht geringen Arbeit bedurfte, um zu Resultaten zu gelangen, welche einer tiefgehenden Diskussion als Grundlage dienen könnten, einer Arbeit, die mir augenblicklich nicht möglich war, so richtete ich mein Augenmerk auf die Gerbsäure, eine Substanz, welche vom chemischen Standpunkte aus besser definiert ist und zugleich die hervorragenden Eigenschaften der Colloide besitzt. Die Versuche stellte ich vergleichsweise mit Gallussäure und Gummi arabicum an; die Resultate sind folgende:

	Konzentration.	Erniedrigung.	Koeffizient.	Molekulargewicht.
Gummi arabicum	7·49	0·030°	0·004	4625
	16·66	0·085°	0·005	3700
Gerbsäure	11·55	0·085°	0·007	2643
	23·03	0·12°	0·005	3700
Gallussäure	0·750	0·07°	0·001	18500
Digallussäure	13·65	0·125°	0·009	2055

Die zu diesen Versuchen verwandte Digallussäure war mir freundlicher Weise von Herrn Professor Hugo Schiff übermittelt worden, dem ich an dieser Stelle hiermit öffentlich meinen besten Dank ausdrücke. Die Säure enthielt nach Schiffs Bestimmungen 98 Prozent Digallussäure; sie lieferte sehr stark gefärbte wässerige und essigsaure Lösungen und hinterliess stets einen in beiden Lösungsmitteln unlöslichen Rückstand; die wahre Konzentration der Lösungen ist darum nicht diejenige,

[1]) Lüdeking, diese Zeitschr. 3, 135. — Tammann, Ibid. 2, 42.

welche ich angebe; diese wurde dem Totalgewicht der rohen Substanz entsprechend berechnet.

Wenn man auf Grund obiger Resultate Betrachtungen wie Brown und Morris anstellen wollte, käme man zum Schlusse, dass die Formel der Gallussäure ungefähr 109mal so gross ist als die einfache $C_7H_6O_5$, welche man gewöhnlich annimmt, diejenige der Gerbsäure hingegen 8 bis 10mal so gross als $C_{14}H_{14}O_9$. Doch glaube ich, dass das Raoultsche Gesetz bei diesen Verhältnissen nicht anwendbar ist. In der That führen sowohl Gallus- wie Gerbsäure in essigsaurer Lösung zu normalen Resultaten, wie aus folgenden Zahlen zu ersehen ist:

	Konzentration.	Erniedrigung.	Koeffizient.	Molekulare Erniedrigung.
Gallussäure	1·4857	0·365°	0·245	41·65
Gerbsäure	1·4991	0·18°	0·120	38·64
	1·8865	0·33°	0·114	37·85
	2·5588	0·295°	0·115	37·03
	4·6372	0·42°	0·090	28·98
	4·8862	0·455°	0·093	29·95
Digallussäure	3·1036	0·21°	0·066	21·252
	5·5332	0·30°	0·054	17·39

Diese Resultate sind zweifelsohne von grosser Bedeutung, denn sie beweisen einmal, dass der Gallussäure die einfache, ihr bisher zugewiesene Formel zukommt und bestätigen ferner, dass die Gerbsäure Digallussäure ist. Was die mit dem von Prof. Hugo Schiff künstlich dargestellten Tannin erhaltenen Resultate betrifft, so darf man wohl ihre nicht unbedeutenden Abweichungen von denjenigen, welche das Tannin der Galläpfel lieferte, der nicht vollkommenen Reinheit beider Produkte zuschreiben, und zum Teil wohl auch dem Umstande, dass, wie ich oben angegeben, die Lösungen der Digallussäure in der That weniger konzentriert waren, als man angenommen hatte.

Um das Verhalten der Gerbsäure in wässeriger und in essigsaurer Lösung zu erklären, kann man meiner Ansicht nach nur zwei Hypothesen aufstellen. Entweder nimmt man nämlich an, dass die Gerbsäure — und dies kann man wohl auf die Colloidsubstanzen im allgemeinen ausdehnen — sich nicht im eigentlichen Sinne des Wortes in Wasser löst, oder man muss zugeben, dass die Colloide im festen Zustande aus einem grösseren Komplexe molekularer Aggregate konstituiert sind, welche bei der Lösung in Wasser gar nicht oder nur wenig zerlegt werden, während sie beim Lösen in Essigsäure disaggregiert und, wenigstens in verdünnten Lösungen, in einfache Molekeln übergeführt werden. Jede der beiden Hypothesen hat ihre Wahrscheinlichkeit. In der That glaube ich, die Vermutung nicht

zurückweisen zu müssen, dass die Gerbsäure und die Colloidsubstanzen in Gegenwart des Wassers, ohne recht eigentlich in Lösung zu gehen, eine gewisse Aufquellung erleiden und daher durchsichtige, homogene Mischungen liefern; auch wird es kaum verwundern, dass solche Gemische durch Papier filtrieren können, da man doch weiss, dass die Mikroorganismen, welche aus viel grösseren Molekularkomplexen bestehen, durch Filterpapier hindurchgehen, im Wasser homogen verteilt und suspendiert bleiben und absolut nicht sichtbar sind; und die Wahrscheinlichkeit nimmt noch zu, wenn man in Erwägung zieht, dass Colloidsubstanzen sowohl wie Mikroorganismen aus ihren sogenannten Lösungen vermittelst verschiedener Substanzen mechanisch gefällt werden. Die zweite Hypothese über komplexe Molekül-Aggregate, ist auch rationell und entspricht den Ansichten, welche sich aus dem Studium des Raoultschen Gesetzes ableiten lassen, wie ich in ausgedehnter Weise in einer anderen Abhandlung, welche im Drucke für die Gazzetta Chimica begriffen ist, dargelegt habe.

Beide Hypothesen erklären jedoch alle Thatsachen, welche über Colloidsubstanzen bekannt sind, und lassen noch andere, von sehr grosser Bedeutung voraussehen.

Jedenfalls aber muss man aus den oben angegebenen Thatsachen den Schluss ziehen — und dies scheint mir ein sehr bedeutungsvolles Resultat — dass die Colloid-Eigenschaft einer Substanz nicht eine innere, der Molekel des Körpers zukommende Eigenschaft ist, sondern dass sie nur relativ ist und sich in Gegenwart eines gewissen Lösungsmittel kundgiebt, sich in Gegenwart eines andern aber nicht äussert.

Noch ein Faktum, welches ich noch nicht mit der nötigen Aufmerksamkeit habe studieren können, welches aber hier wegen der Erweiterung des Gesichtskreises, zu der es führt, zitiert zu werden verdient, ist jenes, dass Veratrin in Benzollösung keine Erniedrigung des Gefrierpunktes hervorruft; man muss daraus schliessen, dass Veratrin in Benzollösung Colloideigenschaften hat, während es sich in anderen Lösungsmitteln wahrscheinlich anders verhalten wird. Und wenn ich augenblicklich nichts Weiteres über diesen Gegenstand hinzufügen kann, so liegt der Grund davon in der Verwirrung, welche noch jetzt über das herrscht, was man von diesem Alkaloide in der Chemie weiss.

Die angeführten Versuche zeigen, welche Bedeutung das Studium der Dialyse in anderen Flüssigkeiten als Wasser, die einzige bisher verwendete, hat; denn Struves[1]) Versuchen über die Dialyse mit chloroformhaltigem Wasser oder mit Äther kann man von dem Standpunkte aus, von wel-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **27**, 231.

chem ich mir das Studium der Dialyse vorgenommen, keinen Wert beilegen.

Ich glaube für den Augenblick nichts weiter erörtern zu müssen; es genügt mir, mit dieser kurzen Notiz die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die neue Richtung, welche das Studium der Colloidsubstanzen einschlagen muss, und auf das neue Licht, welches die kurzen, von mir angestellten Betrachtungen auf die Natur dieser Körper werfen, gelenkt zu haben. Ich hoffe, dass die Versuche, welche ich bereits zu ein und demselben Zwecke in verschiedenen Richtungen begonnen habe, für den Fortschritt der Fragen über Molekularphysik und der Theorie der Lösung nicht fruchtlos bleiben werden.

Palermo, den 5. September 1889.

Über fliessende Krystalle.

Von

O. Lehmann.

(Mit Tafel III und 3 Holzschnitten.)

Fliessende Krystalle! Ist dies nicht ein Widerspruch in sich selbst — wird der Leser der Überschrift fragen —, wie könnte denn ein starres, wohlgeordnetes System von Molekülen, als welches wir uns einen Krystall vorstellen, in ähnliche äussere und innere Bewegungszustände geraten, wie wir sie bei Flüssigkeiten als „Fliessen" bezeichnen und durch mannigfache Verschiebungen und Drehungen der ohnehin schon des Wärmezustandes halber äusserst lebhaft durcheinander wimmelnden Moleküle zu erklären pflegen?

Wäre ein Krystall wirklich ein starres Molekularaggregat, dann könnte von einem Fliessen desselben in der That ebensowenig die Rede sein als beispielsweise vom Fliessen eines Mauerwerks, das allerdings bei Einwirkung starker Kräfte in rutschende Bewegung geraten kann, welche Bewegung aber nur dann einigermassen dem Strömen einer flüssigen Masse entspricht, wenn die Fugen sich öffnen und einzelne Bausteine ausser Zusammenhang geraten und sich übereinanderschieben und durcheinanderrollen, ähnlich wie die einzelnen Körnchen einer bewegten Sandmasse.

Dass es übrigens feste, wenn auch nicht krystallisierte Körper giebt, welche ganz wie Flüssigkeiten, wenn auch unvergleichlich viel schwieriger fliessen können, ist jedem bekannt, der einmal die langsamen Veränderungen einer hohl liegenden Siegellackstange oder einer grösseren freistehenden Pechmasse beobachtet hat. Alle schmelzbaren amorphen Körper gehen kontinuierlich aus dem flüssigen in den festen Zustand über und der Punkt, bei welchem der Aggregatzustand wirklich fest wird, d. h. wo sich die ersten Anzeichen beginnender Verschiebungselastizität einstellen, ist so wenig erkennbar, dass wir häufig einen solchen Körper gerade der Fähigkeit des Fliessens halber noch flüssig nennen, wo er streng genommen bereits als fest bezeichnet werden müsste.

Da in diesen Fällen schon eine sehr geringe Kraft — das eigene

Gewicht des Körpers — ausreicht, die fraglichen Erscheinungen hervorzurufen, so war man zuweilen versucht, den Begriff des Flüssigkeitszustandes auf alle diejenigen Stoffe auszudehnen, welche schon durch ihre eigne Schwere zum Fliessen gebracht werden, eine Definition, die indess ganz unhaltbar ist, da auch die scheinbar starrsten Fundamente weichen und in Fluss kommen, wenn der darauf lastende Druck des Mauerwerks ein allzugrosser wird.

Man muss also zugeben, dass amorphe feste Körper thatsächlich fliessen können, was schliesslich wenig Bedenken veranlassen kann, insofern die unter den Molekülen eines solchen Körpers der Theorie nach herrschende Unordnung auch durch die heftigsten Strömungsbewegungen nicht noch grösser gemacht werden kann, so stellen sich dagegen der Annahme und der Erklärung der Möglichkeit des Fliessens krystallinischer Körper die grössten Schwierigkeiten entgegen.

Die peinliche Sorgfalt, mit welcher die einzelnen Bausteine eines solchen Komplexes in aller Strenge den mathematischen Gesetzen der Krystallographie entsprechend aufeinandergesetzt sind und ohne Kitt und verbindende Klammern trotz äusserst lebhafter Wärmeschwingungen ihre einmal angenommene Aneinanderreihung festhalten, lässt eine so eingreifende Störung der ganzen Anordnung, wie sie eine Strömungsbewegung bedingen würde, ganz unmöglich erscheinen.

So hat man denn in früheren Zeiten wohl allgemein als selbstverständlich angenommen, dass eine bleibende Deformation krystallinischer Körper, alles Verbiegen, Prägen, Kneten u. s. w. notwendig begleitet sein müsse von einer vielfach wiederholten Aufhebung des Zusammenhanges, dem Auftreten zahlreicher äusserst feiner und darum grösstenteils der Wahrnehmung sich gänzlich entziehender Risse, Spalten und Sprünge, die nicht weit genug sich ausdehnen um den Zusammenhang des Ganzen völlig zu vernichten, oder wenigstens so verlaufen, dass ein Auseinanderdrücken der getrennten Teile unmöglich ist. Würde man beispielsweise wie Fig. 1 zeigt, eine Glasscheibe von *a* bis *b* etwa mit einer Sprengkohle zickzackförmig durchschneiden, so würden trotz völliger Aufhebung des Zusammenhanges die beiden Hälften sich doch nicht von einander

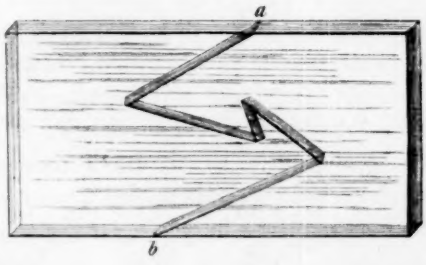


Fig. 1.

trennen lassen. Würden sehr viele solcher Sprünge erzeugt, so erhielte die Platte infolge der Federkraft der einzelnen Fragmente einen so hohen Grad von Beweglichkeit, dass ihr leicht verschiedenartige vorübergehende und dauernde Deformationen erteilt werden könnten.

Beispiele von deformierbaren Krystallen liefern nun alle schmiedbaren Metalle, z. B. Blei, Zinn, Zink, Silber, Gold, Platin, Eisen, Kupfer u. s. w. Es ist bekannt, dass alle diese Metalle bei fortgesetztem Schmieden immer zerbrechlicher werden, was recht wohl durch Zunahme der Anzahl der Sprünge erklärt werden kann, so wie eine anfängliche Erhöhung der Festigkeit begründet sein mag in der Störung der Spaltbarkeit, insofern ein angefangener Sprung in dem Aggregat sich nicht ebensoleicht fortpflanzen wird wie in dem homogenen Krystall, wie ja auch Rohrgeflecht und schwammige Cellulose beispielsweise dem Eindringen von Geschossen grösseren Widerstand entgegensetzen als die gleiche Quantität Materie im kompakten Zustande oder ein Drahtseil weniger leicht reisst als eine gleichschwere gleichlange massive Eisenstange.

Dass durch Ausglühen die Metalle ihre ursprüngliche Zähigkeit wiedergewinnen, dürfte seine Erklärung darin finden, dass sie in höherer Temperatur in eine andere enantiotrope Modifikation übergehen und beim Abkühlen sich aus dieser zurückbilden, und zwar unter Schliessung der Sprünge durch die Volumänderung in grösseren kompakten unzerbrochenen Krystallen, so dass nunmehr der anfängliche Zustand wiederhergestellt ist.

Dass endlich metallische Substanzen in sehr weitgehendem Masse deformierbar sind, wie denn Tresca bei seinen höchstinteressanten Prägungsversuchen geradezu von einem Fliessen der festen Metalle spricht, während sprödere Körper, z. B. Bergkrystall schon bei vorsichtigster Behandlung zu Pulver zermahlen werden, sobald der Druck die Elastizitätsgrenze überschreitet, dürfte den Versuchsergebnissen von Spring zufolge darauf zurückzuführen sein, dass sich bei solchen Körpern entstandene Spalten bei genügendem Druck durch Zusammenschweissen der Ränder leicht wieder schliessen, während bei Quarz und ähnlichen harten Stoffen Schweissbarkeit nur in sehr geringem Masse vorhanden ist, möglicherweise weil die Ränder der Risse infolge der Starrheit des Materials sich nicht genügend nähern können.

Mit letzterer Annahme bewegen wir uns freilich im Kreise, indem wir voraussetzen, was erst bewiesen werden soll, d. h. wir nehmen an, dass alle Krystalle, wenigstens in beschränktem Masse, die Fähigkeit bleibender Deformation ohne Bildung von Rissen besitzen.

Schon Reusch hat eine solche Beweglichkeit der Krystallteilchen angenommen zur Erklärung seiner Beobachtungen über die Deformation

von Steinsalz, welche er auf eine Fähigkeit des Gleitens nach den Dodekaederflächen (den Flächen, welche die Würfelkanten abstumpfen) zurückführen zu können glaubte. Die Fig. 2 sucht dieses Gleiten der Steinsalzteilchen bei einem zwischen einem hohlpyramidalen Oberstempel A und entsprechendem Unterstempel B geprägten Krystall, dessen ursprüngliche Form punktiert angedeutet ist, zu veranschaulichen unter der Annahme, dass das Gleiten nur bei den unmittelbar den Stempeln anliegenden Schichten und nur längs der Schraffierung eintrete.

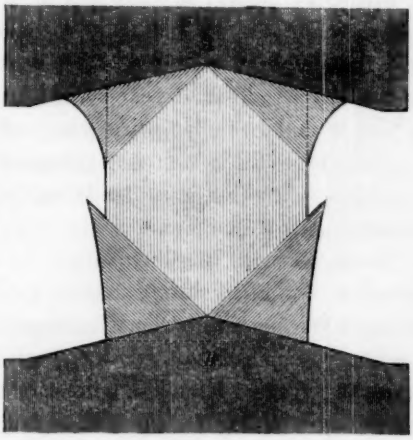


Fig. 2.

Fände bei solcher Prägung von Steinsalz in der That nur das vermutete Gleiten nach den Dodekaederflächen statt, so müsste sich nach der Deformation die Spaltbarkeit ungestört erweisen, d. h. die Spaltungsrichtung verliefe auch in den deformierten Teilen noch immer parallel den ursprünglichen Würfelflächen. Reusch selbst beobachtete aber bereits experimentell eine Störung der Spaltbarkeit und spätere Beobachtungen, z. B. bei dem analog spaltenden Bleiglanz, haben dies bestätigt, die Spaltungsebenen werden mehr oder minder ebenfalls deformiert.

Hieraus darf man wohl den Schluss ziehen, dass ein wahres Fliessen ohne Sprungbildung und ohne Parallelverschiebung längs bestimmter Gleitflächen auch bei homogenen Krystallen möglich ist und man darf gespannt sein, wie sich ein so deformierter Krystall im Übrigen verhält, insbesondere wie er weiter wächst, wenn wir ihn in geeignete Mutterlauge einsetzen, ob mit krummen Flächen der künstlich aufgedrungenen Form ähnlich bleibend oder allmählich der normalen Form zustrebend oder vielleicht einen Übergang zum strukturlosen, amorphen Zustand bildend, in seinem Wachstumsvermögen erheblich geschwächt, wie denn ein ganz prinzipieller Unterschied krystallinischer und amorpher Körper darin besteht, dass erstere wachsen können letztere nicht, auch nicht unter den günstigsten Bedingungen.

Das Experiment zeigt, dass ersteres eintritt, dass die Krystalle weiter wachsen mit krummen Flächen, aber freilich nicht ganz normal,

obschon anscheinend mit gleicher Geschwindigkeit wie regelmässig gebildete. Eine Störung zeigt sich nämlich in dem Auftreten innerer Spannungen derart, als ob jede neu sich anlagernde Schicht eine dünne, elastisch gebogene Lamelle wäre, die sich zwar auf die Oberfläche anheftete aber ihre Spannung behält, so dass sich durch Summation der Wirkungen eine Resultante ergiebt, welche die vorhandene Deformation zu beseitigen strebt. Ein gebogener Krystall beispielsweise hat das Bestreben, sich beim Fortwachsen gerade zu strecken und nicht selten, besonders bei sehr dünnen Nadeln und Lamellen, wird dies auch erreicht, wobei dann ganz plötzlich, mit einem Ruck sich die gebogene Nadel gerade richtet, zuweilen mit solcher Heftigkeit, dass das Ganze in zwei oder mehr Teile zerspringt, gewissermassen explodiert.

Beobachtungen hierüber liegen in Menge vor bei mikroskopischen Krystallen, die nicht durch äussere Kräfte, sondern von selbst (vermutlich durch Wirkung von Oberflächenspannung) sich gekrümmt hatten, als sie noch ungemein dünn, haarartig oder lamellenartig waren, bei sogenannten Trichiten. Man kann die Erscheinung aber auch unschwer bei künstlich gebogenen Nadeln z. B. solchen von Coffein nachweisen, wobei die anfängliche Biegung allerdings nur eine elastische, also vorübergehende ist.

Grössere Krystalle bleibend ohne Zertrümmerung zu deformieren und sie dann weiter wachsen zu lassen, ist mir bis jetzt nicht geglückt, vermutlich wegen Mangel eines geeigneten Apparates, welcher gestattete, die Deformation hinreichend langsam und ohne Störung durch Erschütterungen auszuführen. Man könnte sich zur Ausübung des Druckes etwa einer sich hebenden Gasometerglocke bedienen, deren Steigen durch langsam in den Wasserbehälter einsickerndes Wasser hervorgebracht wird, oder auch, wenn der Beobachtungsort an einer von Erschütterung durch vorüberfahrende Wagen u. s. w. freien Stelle gelegen ist, einfach eines Wassereimers, in welchen ganz langsam Wasser eintröpfelt, so dass sein Gewicht immer mehr zunimmt.

Versuche der Deformation von Krystallen durch Pressung in einer grossen Schraubenpresse (sogenannten Festigkeitsmaschine), in einer Hebelpresse (Stanzmaschine) und durch Ausschmieden auf dem Ambos ergaben stets Aggregate, d. h. die ursprünglich einheitlichen Krystalle wurden zertrümmert, die Trümmern bildeten aber keine lose Zusammenhäufung, sondern eine feste, zusammenhängende, hornartig durchscheinende Masse, indem sich jedes Fragment so deformierte, dass seine Ränder sich den Rändern der umgebenden Fragmente dicht anschmiegten und mit denselben verschweissten. Lässt man einen derart zu einer dünnen Lamelle

ausgeschmiedeten Krystall, z. B. von Salmiak, unter dem Mikroskop weiter wachsen, so gewährt er den in Fig. 3 dargestellten Anblick. Man sieht die mit der Lösung in Berührung stehenden Partikelchen am Rande skelettartig weiterwachsen.

War die Deformation eine schwache, so sind die einzelnen Fragmente relativ gross, aber die Verkrümmung ist unbedeutend, so dass man eine Störung des Wachstums nicht erwarten kann; war die Deformation sehr stark, so sind die Fragmente entsprechend kleiner und der Einfluss der Verbiegung auf das Wachstum entzieht sich ebenfalls der Beobachtung.

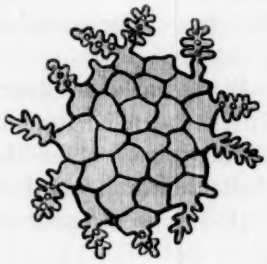


Fig. 3.

In keinem Falle habe ich bis jetzt, wie man nach der üblichen Vorstellung über die Molekularkonstitution erwarten könnte, eine Annäherung an den amorphen Zustand gefunden etwa in der Art, dass ein gleichzeitig in derselben Lösung wachsender normaler Krystall das Aggregat allmählich aufgezehrt hätte, so wie ausnahmslos die amorphen Körper durch nahegebrachte Krystalle aufgezehrt werden, insofern sie nur die Eigenschaft haben, sich aufzulösen, nicht aber zu wachsen, also nur den durch Ausscheidung der Krystalle verminderten Gehalt der Lösung durch ihre Auflösung wieder erhöhen können.

Selbst Krystalle der regulären Modifikation von Jodsilber, welche nur wachsartige Konsistenz haben und sich mittelst einer Präpariernadel auf dem Objektträger des Mikroskops wie heisser Siegellack verstreichen lassen, zeigen beim Weiterwachsen ganz dieselben Erscheinungen wie die zwischen Hammer und Ambos dünn ausgeschmiedeten Salmiakkrystalle; ähnlich auch verbogene Krystalle von Zinn und Blei, wenn dieselben als Kathoden in passende Lösungen bei mikroskopischer Elektrolyse eingebracht werden.

Allen diesen Erfahrungen nach schien es nicht möglich eine Substanz aufzufinden, deren Krystalle auch bei rascher Formänderung ohne Zertrümmerung und Wiederverschweissung, sondern mit steter Aufrechthaltung des Zusammenhanges so weit gehende stetige Deformationen gestatteten, wie sie amorphe und flüssige Körper zeigen, und welche nicht nur im Prinzip, sondern auch direkt der äusseren Erscheinung nach als fliessend zu bezeichnen sein würden. Durch eine Entdeckung des Herrn F. Reinitzer in Prag scheint indessen in neuester Zeit eine so leicht flüssige krystallinische Substanz wirklich aufgefunden zu sein. Obschon die Natur

dieser Krystalle bis jetzt noch nicht genügend erkannt ist und vielleicht optische Täuschungen mit im Spiele sind, so trage ich kein Bedenken, die Beobachtungen darüber hier mitzuteilen, da sich bis jetzt eine anderweitige Erklärung der Erscheinungen als eben durch Annahme ungemein beträchtlicher Weichheit der Krystalle, welche etwa an den Zustand syrup- oder gummiartiger Flüssigkeiten erinnert, nicht hat auffinden lassen.

Die fragliche Substanz ist das Benzoat des Cholesteryls.[1]) Herr Reinitzer, dem ich das untersuchte Präparat verdanke, teilte mir darüber im März vorigen Jahres über das von ihm beobachtete widerspruchsvolle Verhalten der Substanz brieflich folgendes mit:

„Die Substanz zeigt zwei Schmelzpunkte, wenn man sich so ausdrücken darf. Bei 145·5° schmilzt sie zunächst zu einer trüben, jedoch völlig flüssigen Flüssigkeit. Dieselbe wird erst bei 178·5° plötzlich völlig klar. Lässt man sie nun auskühlen, so tritt zunächst eine violette und blaue Farbenerscheinung auf, die aber rasch verschwindet, worauf die Masse milchig trübe, aber flüssig bleibt. Beim weiteren Abkühlen tritt dann abermals die violette und blaue Farbenerscheinung auf und gleich darauf erstarrt die Substanz zu einer weissen, krystallinischen Masse.

Durch Beobachtung unter dem Mikroskope lässt sich leicht folgendes feststellen. Beim Abkühlen treten zuerst sternförmige, später grosse strahlig nadlige Aggregate auf; die ersteren bewirken die Trübung. Beim Schmelzen der festen Substanz zur trüben Flüssigkeit wird die Trübung jedoch nicht durch Krystalle, sondern durch eine Flüssigkeit bewirkt, welche in der geschmolzenen Masse ölige Streifen bildet und bei gekreuzten Nicols hell erscheint."

Diese Beobachtungen enthalten in der That eine Menge Widersprüche, denn einerseits kann eine Flüssigkeit weder bei Erhöhung der Temperatur zum Schmelzen kommen noch auch zwischen gekreuzten Nicols Polarisationsfarben zeigen, andernfalls kann eine krystallisierte Substanz nicht völlig flüssig sein. Dass endlich nicht etwa eine breiige Masse von Krystallen und Flüssigkeit vorliegen konnte, folgt aus dem hohen Grade von Reinheit der untersuchten Substanz, welche in Form völlig klarer, gemessener Krystalle zur Anwendung kam, der Unmöglichkeit chemischer Zersetzung bei der betreffenden Temperatur und auch direkt aus dem Anblick, da es mit Hilfe des Mikroskops ein Leichtes hätte sein müssen,

[1]) Auch das Acetat, sowie das Benzoat des Hydroceratins zeigen ähnliches. Vgl. auch F. Reinitzer, Sitzungsber. d. Wien. Ak. **94,** (2) 719 und **97,** (1) 167, 1888. O. Lehmann, Molekularphysik **2,** 592. Anhang.

die Grenzen von Krystallen in Flüssigkeit, zumal bei der starken Einwirkung ersterer auf das polarisierte Licht, deutlich zu erkennen.

Weitere Untersuchungen Reinitzers ergaben noch grössere Komplikationen, insofern sie zu der Überzeugung führten, die bei der Abkühlung unter 178·5° entstehende Modifikation sei zunächst eine einheitliche, aus Sphärokrystallen zusammengesetzte, feste, physikalisch isomere Modifikation, welche beim fortschreitenden Abkühlen sich teilweise wieder verflüssigen, indem die Sphärokrystalle „vom Umfange her abschmelzen (während der Abkühlung!) und als feste Körper in einer Flüssigkeit schwimmen."

Trotz aller dieser Widersprüche konnte ich indess bei eigener Untersuchung Herrn Reinitzers Resultate nur bestätigen, das Unmögliche schien hier wirklich möglich zu werden und bezüglich einer Erklärung war ich zunächst völlig ratlos.

Ist die Substanz krystallinisch, so schloss ich nun aus meinen anderweitigen Beobachtungen, so muss sich durch Beifügen einer geringen Menge eines Lösungsmittels verhindern lassen, dass sich die Krystalle beim Auswachsen dicht an einander anschliessen, es müssen mit Flüssigkeit gefüllte Lücken bleiben, welche gestatten, die Umgrenzungen der einzelnen Individuen deutlich zu sehen und so vielleicht polyedrische Form oder wenigstens die Fähigkeit des Wachstums nachzuweisen. Meine Bemühungen in dieser Richtung waren indess wegen Mangel eines geeigneten Lösungsmittels zunächst ohne Erfolg, bis mir Herr Reinitzer auf Befragen mitteilte, dass es ihm gelungen sei, eine solche Substanz aufzufinden, welche sich leicht von selbst bilde, wenn das Präparat längere Zeit erhitzt werde.

In der That konnte ich diese Substanz ebenfalls erhalten, wenn das Präparat längere Zeit ohne Deckglas erhitzt wurde und die sich nun darbietenden Erscheinungen lassen es als fast zweifellos erscheinen, dass die rätselhafte, dem Temperaturintervall 145° bis 178·5° entsprechende Modifikation wirklich eine feste, krystallisierte, völlig einheitliche, enantiotrope Modifikation ist.

Es gelang mir zwar weder irgend welche polyedrische Umgrenzung der durch Flüssigkeitsschichten getrennten Massen wahrzunehmen, noch auch ein klar erkennbares Wachstumsvermögen, doch mag dies darin begründet sein, dass der Aggregatzustand dieser Krystalle, wie schon Herr Reinitzer vermutete, dem Flüssigkeitszustande so nahe steht, dass eben die Fähigkeit der Erzeugung scharf umgrenzter Formen, welche dem wahren Flüssigkeitszustande völlig fehlt, nur eine äusserst geringe ist. Jedenfalls weist das übrige Verhalten der Körperchen deutlich da-

rauf hin, dass sie Krystalle sind und nur unter dieser Annahme lassen sich alle beobachteten scheinbaren Widersprüche aufklären und das ganze Verhalten der Substanz mit dem anderer, ähnlich sich verhaltender Stoffe in Einklang bringen.

Das Verhalten der in gedachter Weise verunreinigten Substanz unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols ist nun folgendes.

Erwärmt man die Substanz bis ein klarer Schmelzfluss entstanden ist und lässt sie dann langsam abkühlen, so erscheinen plötzlich allenthalben in der Flüssigkeit kleine, bläulichweisse Fleckchen ohne scharfe Umgrenzung, welche immer zahlreicher sich anhäufen und schliesslich den ganzen Raum ausfüllen, nunmehr als trüb-weissliche Masse erscheinend. Sinkt die Temperatur weiter, so entstehen da und dort Tafeln der gewöhnlichen Krystalle, welche rasch wachsend nach und nach die trübe Masse vollständig aufzehren und umgekehrt beim Erwärmen wieder in solche zerfallen.

Hält man die Temperatur längere Zeit mit geringen Schwankungen in der Nähe von 178°, so nimmt die plastische weissliche Masse gröbere Struktur an. Manche dieser gröberen Körner zeigen, ähnlich wie Sphärokrystalle, ein schwarzes Kreuz und zwar besonders bei Präparaten, welche nicht mit einem Deckglas versehen sind. Vermutlich handelt es sich nicht um eigentliche vielstrahlige Sphärokrystalle, sondern nur mehr oder minder komplizierte sternförmige Aggregate.

Die auffallendste Veränderung der Masse tritt ein, wenn man dieselbe durch Drücken auf das Deckglas mittels einer Präpariernadel in Bewegung setzt. Entsprechend den Strömungslinien fliessen die hellen Fleckchen und Sphärokrystalle zu Streifen zusammen, welche bei fortgesetzter Bewegung immer breiter werden und schliesslich das ganze Gesichtsfeld einnehmen können. Hell erscheinen sie allerdings nur dann, wenn ihre Längs- oder Querrichtung schief gegen die Nicolhauptschnitte steht, andernfalls erscheinen sie dunkel, ebenso wie Krystalle, deren Schwingungsrichtungen mit denen der gekreuzten Nicols übereinstimmen.

Erwärmt man die ursprüngliche oder die zu Streifen verdichtete Masse nur wenig, so wird sie blasser, umgekehrt beim Abkühlen heller und je nach der Dicke der Präparate kann sie auch ganz wie ein Aggregat verschieden dicker Krystalllamellen statt weisslich in mannigfaltigen Polarisationsfarben erscheinen.

Erwärmt man stärker, so treten da und dort in der Masse schwarze Punkte auf (s. Taf., Fig. 4) welche sich kreisförmig rasch immer mehr vergrössern, d. h. es entstehen von Schmelzfluss erfüllte Löcher, so dass die helle Masse nunmehr ein Netzwerk bildet, welches bald, indem die

verbindenden Fäden ebenfalls durchschmelzen, sich in ein Aggregat heller Flecke auflöst, die bei noch weiterem Erwärmen gleichfalls schmelzen würden.

Diese isolierten hellen Konglomerate sind nun zur Untersuchung am geeignetsten. Sie sind völlig scharf begrenzt und zeigen keine erkennbare Wirkung der Oberflächenspannung, so dass sie namentlich auch in anbetracht ihrer Polarisationseigenschaften halber wohl als angeschmolzene Krystallaggregate gelten können, wie denn auch ganz analoges sich zeigt beim Schmelzen von regulärem Jodsilber, wobei sich ebenfalls zunächst kreisförmige Löcher bilden (wohl verursacht durch Kontaktbewegung [1]) in dem entstehenden Schmelzfluss) und schliesslich beim Wachsen der Löcher ganz ähnliche unregelmässige rundliche Reste entstehen. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich indess beim Abkühlen. Während die Jodsilberfragmente ganz wie andere Krystalle rasch wachsen und, wenn auch mit sehr gerundeten Kanten und Flächen, zu deutlich erkennbaren, oft vielverzweigten Krystallskeletten sich vergrössern, so zeigen die Reste unserer rätselhaften Substanz gar kein deutliches Wachstumsvermögen, wenn man nicht etwa die geringen Änderungen der Polarisationsfarben dahin deuten will, vielmehr entsteht sofort in der Nähe ein dichter Niederschlag der anfänglich erwähnten hellen Fleckchen, welcher sich mehr und mehr verdichtet und mit dem grösseren Reste (namentlich bei hinzukommender Bewegung) allmählich verschmilzt. Man kann so leicht beliebig grosse isolierte Stücke der sonderbaren Materie herstellen. Dass es wirklich Stücke und nicht etwa häutige oder lamellenartige Gebilde sind, kann man leicht in der Nähe von Luftblasen beobachten. Dort bildet sich in bekannter Weise eine lebhafte Kontaktbewegung, welche die flüssige Masse der Luftblase von unten zu-, von oben wegführt, so dass alle in der wirbelnden Flüssigkeit enthaltenen Partikelchen unaufhörlich rollen und um ihre Axe sich drehen, wobei sie von allen Seiten betrachtet werden können. Man kann bei dieser Gelegenheit auch erkennen, dass sie eine gewisse Festigkeit besitzen, insofern sie bei der Bewegung ihre Form im allgemeinen beibehalten, dass indess diese Festigkeit nur ungemein gering ist, denn schon wenn etwa durch einen schwachen Druck auf das Deckglas die ganze Masse ins Strömen gebracht wird, verzerren sich die polarisierenden Partikelchen, ganz den Strömungslinien der Flüssigkeit entsprechend, so oft diese durch ein Hindernis abgelenkt werden und wäre dieses auch nur ein äusserst wenig widerstandsfähiges, ja selbst nur die Oberfläche einer Luftblase. Die rätselhaften Krystalle fliessen mit

[1]) Siehe O. Lehmann, Molekularphysik 1, 271 und 493 u. ff.

der Flüssigkeit, als ob sie nur mit Polarisationsfähigkeit ausgestattete Teile dieser selbst wären. Diese ungemein hohe Plastizität, d. h. der fast gänzliche Mangel an Verschiebungselastizität, welche doch selbst das reguläre Jodsilber noch sehr deutlich erkennen lässt, mag es begreiflich erscheinen lassen, dass das Wachstumsbestreben der Krystalle ein so ausserordentlich geringes ist. Was nun das Verhalten der nicht durch beigemischtes Oxydationsprodukt verunreinigten Substanz anbelangt, so weicht dasselbe namentlich nur insofern ab, als nicht einzelne Teile der plastischen Masse isoliert werden können. Der erste violette Schein, welcher dem Trübwerden vorhergeht, ist bedingt durch das Auftreten der ersten Anfänge der plastischen Krystalle. Sobald derselbe verschwunden ist, ist die ganze Masse in dieser Modifikation erstarrt oder richtiger krystallisiert, denn von Starrheit ist nichts zu bemerken. Beobachtet man unter dem Mikroskop mit aufgelegtem Deckglas, so tritt bald eine Strömung in der Masse ein, bedingt durch das da und dort erfolgende Entstehen der gewöhnlichen Krystalle und die damit verbundene Volumänderung, und diese Bewegung ist die Ursache, dass die plastischen Krystalle nun wieder zu schmelzen scheinen. In der That werden sie nur deformiert und bilden eine homogen erscheinende, die Polarisationsebene des Lichtes ähnlich wie eine Übereinanderschichtung von Glimmerlamellen stark drehende (genauer elliptisch polarisiertes Licht erzeugende) und darum intensiv hellblau oder je nach den Umständen in den verschiedensten anderen Interferenzfarben erscheinende Schicht, welche da und dort, wo die Lage der Krystalle eine übereinstimmende geblieben ist, hell erscheint, somit durchzogen von hellen Streifen (s. Taf. III, Fig. 5), welche, weil scharf gegen den hellblauen Grund abgegrenzt, wie „ölige Streifen" einer völlig fremdartigen Flüssigkeit erscheinen und im allgemeinen immer die Richtung der gerade herrschenden Strömung angeben.

Giebt man diese Deutung der Beobachtungen als richtig zu, so läge hier ein bis jetzt einzig dastehender Fall vor, dass eine krystallisierte und stark doppelbrechende Substanz so geringe Festigkeit besitzt, dass sie nicht im stande ist, auch nur der Einwirkung des eigenen Gewichts Widerstand zu leisten, sondern wie Syrup oder flüssiger Gummi zerfliesst, sobald sie nicht ringsum von einer spezifisch nahe gleich schweren Flüssigkeit eingeschlossen und auf diese Weise ähnlich wie Plateau's schwimmende Ölkugel der Einwirkung der Schwere entzogen ist.

Karlsruhe, den 30. August 1889.

Referate.

27. Tafel von Normal-Wellenlängen von H. A. Rowland (Phil. Mag. (5) 27, 479–482. 1889). Es wird eine Tafel von Wellenlängen im Sonnenspektrum gegeben, welche vermittelst konkaver Gitter durch die Wechselbeziehung von Spektren verschiedener Ordnung ermittelt worden sind und als Normen angesehen werden können. Von einer Wiedergabe der Tabellen über mehr als 500 Linien muss hier abgesehen werden. *W. O.*

---

28. Notiz über die Neutralisationswärme der Schwefelsäure von Sp. U. Pickering (Journ. Chem. Soc. 1889, 323—326). Wenn man bei zunehmend grösserer Verdünnung die Neutralisationswärme der Schwefelsäure bestimmt, so nimmt dieselbe mehr und mehr ab, weil die positive Verdünnungswärme der Schwefelsäure einen ziemlich grossen Wert auch noch bei starken Verdünnungen aufweist. Der für unendliche Verdünnung extrapolierte Wert für die Neutralisationswärme ergiebt sich zu 282 *K* für zwei Äquivalente, sehr nahe der der Salzsäure.

(Das Ergebnis entspricht vollkommen den aus der Dissociationswärme der Elektrolyte sich ergebenden Folgerungen.) *W. O.*

---

29. Über die Sauerstoffverbindungen des Schwefels von M. Berthelot (C. r. **108**, 773—779. 1889). Festes trithionsaures Kali, mit Brom oxydiert, gab 1494 *K*; die Lösungswärme des Salzes ist — 132 *K*, somit die Reaktionswärme für das gelöste Salz 1626 *K*. Trithionsaures Natron, $Na^2S^3O^6 . 3\,H^2O$, gab die Lösungswärme — 101 *K* und im gelösten Zustande mit Brom oxydiert 1607 *K*. Setzt man die Neutralisationswärme der Trithionsäuren gleich $2 \times 138\,K$, so folgt für die Bildungswärme $3\,S + 5\,O + Aq = H^2S^3O^6, Aq + 2114\,K$.

Tetrathionsaures Natron, $Na^2S^4O^6 . 2\,H^2O$, gab die Lösungswärme — 95 *K*. Die Oxydationswärme mit Brom beträgt für das gelöste Salz 2710 *K*, woraus

$$4\,S + 5\,O + Aq = H^2S^4O^6 Aq + 2052\,K$$

folgt.

Pentathionsaures Kali, nach Debus dargestellt, $(K^2S^5O^6 + 1^1/_2 H^2O)$, gab die Lösungswärme — 131 *K*. Die Oxydation des gelösten Salzes mit Brom ergab 3626 *K*, woraus

$$5\,S + 5\,O + Aq = H^2S^5O^6 Aq + 2158\,K$$

folgt.

Unterschwefligsaures Natron lässt sich gleichfalls mittelst eines Überschusses von Brom vollständig oxydieren und giebt 1500 *K* für das gelöste Salz. Die Lösungswärme ist für $Na^2S^2O^3 . 5\,H^2O$ — 106 *K*. Die Bildungswärme folgt zu

$$2\,S + 2\,O + Aq = H^2S^2O^3 Aq + 818\,K.$$

Aus den Bildungswärmen ergiebt sich, dass dieselbe Menge Sauerstoff bei der Bildung der verschiedenen Säuren sehr nahe gleich viel Wärme entwickelt. *W. O.*

---

30. Über die Sauerstoffverbindungen des Schwefels von M. Berthelot (C. r. **108,** 925—930. 1889). Unter dem Einfluss der Alkalien gehen die Pentathionate in Hyposulfite über: $2\,K^2S^5O^6 + 6\,KOH = 5\,K^2S^2O^3 + 3\,H^2O$. Dabei entwickelt sich Wärme. Der Versuch gab 220 *K* für ein $K^2S^5O^6$, doch war die Reaktion nicht zu Ende. Die Rechnung (vgl. das vorige Ref.) giebt 240 *K*. Ähnliches gilt für die Umwandlung der Tetrathionate in Hyposulfite und Sulfit: $2\,Na^2S^4O^6 + 6\,NaOH = 3\,Na^2S^2O^3 + 2\,Na^2SO^3 + 3\,H^2O$; die Wärmetönung berechnet sich zu 363 *K* für ein $Na^2S^4O^6$. Mit dem Trithionat würden bei einer ähnlichen Umwandlung 179 *K* erhalten werden, doch findet sie erst beim Sieden statt.

Der Verfasser findet alle diese Ergebnisse in Übereinstimmung mit seinen Prinzipien, doch bleibt unaufgeklärt, warum z. B. die Reaktion mit dem Tetrathionat viel langsamer erfolgt, als mit dem Pentathionat, da sie doch viel mehr Wärme entwickelt.

Zum Schluss wird eine Theorie gegeben, nach welcher die Polythionsäuren kondensierte Säuren aus unterschwefliger und schwefliger Säure sind. *W. O.*

---

31. Über die Sauerstoffverbindungen des Schwefels. Wirkung der Säuren auf die Hyposulfite von M. Berthelot (C. r. **108,** 971—978. 1889). Borsäure hat keinen Einfluss auf unterschwefligsaures Salz, Essigsäure einen sehr geringen, indem eine schwache Trübung unter Bildung von Schwefel und schwefliger Säure entsteht, welche letztere langsam Polythionsäuren bildet. Schwefelsäure bringt eine kleine Erwärmung von 1 *K* hervor; alsbald aber trübt sich die Flüssigkeit unter Wärmeabsorption. Salzsäure wirkt ähnlich, aber ohne vorgängige Wärmeentwicklung. Die Neutralisationswärme muss also annähernd der der Salzsäure gleich sein, etwa 138 *K* pro Äq.

Der Verfasser suchte durch Titration mit Jod sich einen Einblick in die obwaltenden Verhältnisse zu verschaffen. Es ergab sich zunächst ein Zerfall in schweflige Säure und Schwefel, darauf die Bildung von Polythionsäuren. Gleiches findet auf Zusatz von schwefliger Säure statt.

Unter allen Umständen bedingt der Übergang der unterschwefligen Säure in schweflige Säure und Schwefel eine Wärmeabsorption, die bei vollständiger Reaktion — 26 *K* betragen würde. *W. O.*

---

32. Über das Studium der elektrischen Leitfähigkeit, angewendet auf die Probleme der chemischen Mechanik von P. Chrustschow (C. r. **108,** 1003 bis 1006. 1889). Der Verfasser teilt eine Anzahl von Werten der elektrischen Leitfähigkeit normaler, halb- und viertelnormaler Lösungen verschiedener Salze mit, ferner solche für Gemenge von Sulfaten mit Schwefelsäure. Indem er annimmt, dass bei 10 Äq. Kaliumsulfat auf 1 Äq. Schwefelsäure das saure Sulfat sich völlig bilde, berechnet er die theoretische Leitfähigkeit des letzteren und den Anteil desselben bei anderen Verhältnissen von Schwefelsäure und Sulfat.

W. O.

---

33. Über die elektrische Leitfähigkeit der Salzlösungen. Gegenseitige Verdrängung der Säuren von P. Chrustschow (C. r. **108,** 1100—1102. 1889). Der Verfasser bestimmt die Leitfähigkeit von Gemengen neutraler Salze mit freien

Säuren, um daraus Schlüsse auf die Verdrängung einer Säure durch die andere zu ziehen. Da er dabei die falsche Voraussetzung macht, dass sich die Leitfähigkeiten einfach addieren, so haben die Schlüsse keinen Anspruch darauf, als bindend angesehen zu werden. *W. O.*

---

34. Über das Studium der elektrischen Leitfähigkeit der Salzlösungen, angewandt auf die Probleme der chemischen Mechanik. Doppelzersetzungen von P. Chrustschow (C. r. **108**, 1161—1262. 1889). Der Verfasser hat die Leitfähigkeit einer Anzahl von Salzgemengen untersucht, und findet dieselben von dem berechneten Mittelwert in Bezug auf die Bestandteile abweichend. Bestimmte Schlüsse werden nicht gezogen. *W. O.*

---

35. Über die elektrische Leitfähigkeit von Salzlösungen, welche Gemenge neutraler Salze enthalten von P. Chrustschow und V. Paschkow (C. r. **108**, 1161—1163. 1889). Die Verfasser finden gleichfalls, was längst bekannt ist, dass die Leitfähigkeiten von Salzlösungen bei der Vermischung sich meist nicht einfach addieren. Sie meinen, dass dies an der Bildung von Doppelsalzen liegt, und stellen als (freilich nicht ausnahmelose) Regel hin, dass solche Salze, welche mit Wasser krystallisieren, in ihren Lösungen ihre Leitfähigkeit einfach addieren, während solche, welche wasserfrei krystallisieren, eine Verminderung der gemeinsamen Leitfähigkeit aufweisen sollen. *W. O.*

---

36. Über die elektromotorische Kraft der galvanischen Elemente von P. Chrustschow und A. Sitnikow (C. r. **108**, 937—942. 1889). Die Verfasser wenden die Gleichung von Helmholtz $E = 0{\cdot}043\,C + T\frac{dE}{dT}$ für galvanische Elemente, wo E die elektromotorische Kraft, 0·043 der elektrochemische Faktor, C die Reaktionswärme und T die absolute Temperatur ist, an, indem sie statt den Temperaturkoeffizienten des ganzen Elements zu bestimmen, die der Kontaktstellen Metall | Elektrolyt einzeln messen und beide summieren. Sie nennen dies: den Peltiereffekt bestimmen. Die vorauszusehende Übereinstimmung mit der Theorie von Helmholtz findet statt; bei Quecksilberelementen aber nur bei Benutzung der von Nernst (**2**, 23) gegebenen Bildungswärme der Quecksilberverbindungen. *W. O.*

---

37. Untersuchungen über die Anwendung der Messung des optischen Drehvermögens auf das Studium der durch die Wirkung von Magnesium- und Lithiummolybdat auf die Lösungen der Weinsäure gebildeten Verbindungen von D. Gernez (C. r. **108**, 942—945. 1889). Die Ergebnisse dieser Messungen sind ganz analog denen der früheren Untersuchungen desselben Verfassers (vgl. **2**, 158 und 556). *W. O.*

---

38. Über das Atomgewicht des Rutheniums von A. Joly (C. r. **108**, 946 bis 948. 1889). Es wurde Rutheniumbioxyd mit Wasserstoff reduziert.

Bioxyd	Metall	Prozente
2·1387	1·6267	76·06
2·5846	1·9658	76·06

Bioxyd	Metall	Prozente
2·3682	1·8016	76·07
2·8849	2·1939	76·06

Mittel $Ru = 101{\cdot}66$ für $O = 16$. Andere Verbindungen gaben weniger sichere Ergebnisse. *W. O.*

---

39. Über die Ausdehnung des Quarzes von L. Chatelier (C. r. **108,** 1046 bis 1049. 1889). Über 600° dehnen sich die keramischen Massen nicht regelmässig aus. Der Verfasser findet, dass dies am Quarz liegt, welcher zwischen 480° und 570° eine plötzliche Beschleunigung der Ausdehnung erfährt, und sich bei weiterem Erhitzen zusammenzieht. Gleichzeitig findet bei 600° eine molekulare Umlagerung statt, durch welche der Quarz rissig wird und anschwillt. *W. O.*

---

40. Über die Änderung der sauren Eigenschaften des Zinndioxyds von L. Vignon (C. r. **108,** 1089—1052. 1889). Zinntetrachlorid wurde mit Eis zersetzt, und in der erhaltenen Lösung von $Sn(OH)^4$ oder $SnO(OH)^2 + 4\,HCl$ die Salzsäure durch Kali neutralisiert. Die klare Flüssigkeit gab mit $4\,KOH$ bald nach der Herstellung $327\,K$, nach längerem Stehen 296, nach 4stündigem Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 150° nur noch $213\,K$. Die Zinnsäure, mit Natriumsulfat gefällt, ausgewaschen und 24 Stunden aufbewahrt, gab mit $4\,KOH$ nur noch $80\,K$; nach dem Erhitzen auf 95° $40\,K$. Die Eigenschaften des Niederschlags waren die der Metazinnsäure.

Gewöhnliche Metazinnsäure ergab mit $4\,KOH$ je nach dem vorgängigen Erhitzen 115 bis $53\,K$; die geglühte Säure gab $10\,K$. Es scheint also eine ganze Reihe von verschiedenen Zinnsäuren von wachsender Polymerisierung zu bestehen. *W. O.*

---

41. Über die Ammoniummalonate von Massol (C. r. **108,** 1060—1061. 1889). Die Neutralisationswärmen sind $121{\cdot}4\,K$ für das erste, $250{\cdot}4\,K$ für zwei Äquivalente Ammoniak. Die Lösungswärme des Salzes $CH^2(CO^2H)(CO^2NH^4)$ ist $-60\,K$, die des neutralen Salzes $-25{\cdot}3\,K$. *W. O.*

---

42. Über die Verbrennungswärme einiger organischer Stoffe von J. Ossipow (C. r. **108,** 1105—1108. 1889).

	Verbrennungswärme für 1 g.
Wasserhaltige Traubensäure, $C^4H^6O^6H^2O$	1653 cal.
Wasserfreie Traubensäure, $C^4H^6O^6$	1851 „
Traubensaures Methyl, $C^4H^4O^6(CH^3)^2$	3475 „
Rechtsweinsaures Methyl, $C^4H^4O^6(CH^3)^2$	3474 „

Auf das einfache Molekulargewicht berechnet, werden diese Zahlen 2777, 2776, 6185, 6183 *K*.

Der Verfasser hebt hervor, dass es sich nicht um eine Isomerie nach Art der Fumar- und Maleïnsäure handeln könne, welche verschiedene Verbrennungswärmen haben, während die der Wein- und Traubensäure gleich sind. *W. O.*

---

43. Verbrennungswärmen des Kohlenstoffs als Diamant, Graphit und Kohle von Berthelot und Petit (C. r. **108**, 1144—1148. 1889). Die Verbrennungen wurden in der calorimetrischen Bombe ausgeführt und ergaben für 1 g amorphen Kohlenstoff 8137 cal. zwischen 8132 und 8142. Favre und Silbermann hatten 8080 gefunden. Graphit musste mit Naphtalin gemischt werden, da er für sich nicht verbrannte. Die Verbrennungswärme für 1 g betrug 7901 cal. zwischen 7897 und 7910.

Diamant wurde gleichfalls mit 11—16 Prozent Naphtalin gemischt und gab pro Gramm 7859 cal., zwischen 7854 und 7862 cal. Schwarzer Diamant (Bort) gab 7861 cal., also dieselbe Zahl. Somit ist die Verbrennungswärme für das Atomgewicht, 12 g,

Amorphe Kohle	976·5 *K*	
Graphit	948·1 „	
Diamant	943·1 „	*W. O.*

---

44. Über die Verbindungen der Metawolframsäure mit den Alkalien und Erdalkalien, und die begleitenden Wärmeerscheinungen von E. Pechard (C. r. **108**, 1167—1170. 1889). Ein Äquivalent Metawolframsäure, $^1/_2\ H^2 W^4 O^{13}$, gab folgende Neutralisationswärmen:

Kali	140·5 *K*
Natron	142·4 „
Strontian	147·6 „
Baryt	154·0 „

Bei der Einwirkung von überschüssigem Natron auf metawolframsaures Natron werden 67·2 *K* für die Reaktion $Na^2 W^4 O^{13} + 6\ NaOH = 4\ Na^2 WO^4 + 3\ H^2 O$ entwickelt. Mit Baryt entsteht ein gallertartiger Niederschlag von $Ba\ WO^4 \cdot 4\ H^2 O$, welcher bald krystallinisch wird und der Formel $Ba\ WO^4 \cdot 2\ H^2 O$ entspricht. Dem ganzen Vorgang entspricht eine Wärmeentwicklung von 82 *K*. *W. O.*

---

45. Über die Verbrennungs- und Bildungswärmen der Nitrile von Berthelot und Petit (C. r. **108**, 1217—1222. 1889).

	Verbrennungswärme für konstantes Volum.	Bildungswärme.
Acetonitril, $C^2 H^3 N$	2915 *K*	5 *K*
Propionitril, $C^3 H^5 N$	4463 „	87 „
Benzonitril, $C^7 H^5 N$	8655 „	— 331 „
Orthotolunitril, $C^8 H^7 N$	10300 „	— 348 „
Benzylcyanid, $C^8 H^7 N$	10230 „	— 279 „
Malonitril, $C^3 H^2 N^2$	3954 „	— 432 „
Succinitril, $C^4 H^4 N^2$	5450 „	— 320 „
Glutarnitril, $C^5 H^6 N^2$	6996 „	— 228 „

Die Umwandlungen dieser Nitrile in gelöste Ammoniaksalze würde folgeweise 127, 88, 177, für die drei ersten, 510 und 427 für Malonitril und Succinitril geben.

Diese Wärmetönungen sind sehr bedeutend. *W. O.*

---

46. Über die Grenze zwischen Polarisation und Elektrolyse von H. Pellat (C. r. **108,** 1238—1241. 1889). Der Verfasser teilt mit, dass wenn man ein Kapillarelektrometer mit einem feinen Galvanometer und einer veränderlichen elektromotorischen Kraft in einen Kreis schaltet, ersteres so lange isoliert, bis das Maximum der Oberflächenspannung erreicht ist; darüber hinaus beginnt die Elektrolyse. Dies wurde bei Schwefelsäure und Salzsäure nachgewiesen. Bei Metallsalzen findet dies nicht statt, sondern man muss die elektromotorische Kraft mehr oder weniger steigern. Der Verfasser erklärt dies durch die Annahme, dass die Oberfläche des Quecksilbers sich mit dem betreffenden Metall amalgamiere, und daher wie letzteres wirke; alsdann müsse noch die entsprechende elektromotorische Gegenkraft überwunden werden. So ist bei Zinksulfat das Maximum der Oberflächenspannung bei 0·76 *V*, die Elektrolyse beginnt erst bei 1·27 *V*. Da der Verfasser ferner annimmt, zwischen dem Zinkamalgam und dem Zinksulfat sei die Potentialdifferenz Null, so kommt er zu dem Ergebnis, dass zwischen Quecksilber und Zinkamalgam eine Differenz von $1{\cdot}27 - 0{\cdot}76 = 0{\cdot}51$ *V* bestehen müsse.

Das Ergebnis steht und fällt mit der Richtigkeit der erwähnten Voraussetzungen und Annahmen, welche dem Referenten zum Teil sehr zweifelhaft erscheinen. *W. O.*

---

47. Untersuchungen über die Dispersion der organischen Verbindungen von P. Barbier und L. Roux (C. r. **108,** 1249—1251. 1889). Als Mass der Dispersion wird die Konstante *B* der Cauchyschen Formel $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$ benutzt. Bei der Messung von Benzol, Toluol, Äthylbenzol, Isopropylbenzol, Isobutylbenzol, Isoamylbenzol wurde *A* konstant, *B* mit steigendem Molekulargewicht von 0·997 bis $0{\cdot}795 \times 10^{-4}$ abnehmend gefunden. Ferner soll $B\sqrt[3]{\frac{M}{d}} =$ konstant sein, wo $\frac{M}{d}$ das Molekularvolum ist.

Eine Reihe anderer Benzolderivate verschiedener Art ergab keine allgemeinen Beziehungen. *W. O.*

---

48. Revision des Atomgewichts des Goldes von J. W. Mallet (Ch. News **59,** 243. 1889). Es sind 7 Reihen von Bestimmungen ausgeführt worden; die Methoden waren:

1) In zwei Anteilen einer neutralen Goldchloridlösung wurde einerseits das Gold mit Schwefeldioxyd, andererseits das Chlor mit Silberlösung bestimmt. $Au = 196{\cdot}722$.

2) Eine ähnliche Versuchsreihe wurde mit Goldbromid ausgeführt. $Au = 196{\cdot}790$.

3) Wiederholt unkrystallisiertes Kaliumgoldchlorid wurde in gleicher Weise analysiert. $Au = 196{\cdot}775$.

4) Trimethylammoniumgoldchlorid wurde durch Glühen zersetzt. Durch Wägung des Goldrückstandes ergab sich (etwas zweifelhaft) $Au = 197{\cdot}225$.

5) Lösungen von Cyangoldkalium und Cyansilberkalium wurden durch denselben galvanischen Strom zersetzt. $Au = 196{\cdot}825$.

6) Das Gewicht des aus einer Kaliumgoldcyanidlösung ausgeschiedenen Gol-

des wurde mit dem Volum des durch den gleichen Strom abgeschiedenen Wasserstoffs verglichen. $Au = 197 \cdot 137$.

7) Es wurde das Volum des Wasserstoffs bestimmt, welches aus einer gegebenen Zinkmenge aus verdünnter Schwefelsäure entwickelt wurde. Mit demselben Zink im Überschuss wurde eine Goldchloridlösung gefällt, aus dem unverbrauchten Zink wurde mit Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt, vom ersteren in Abzug gebracht, und die Differenz mit dem gefällten Gold verglichen. $Au = 196 \cdot 897$.

Der Verfasser hält das Mittel $Au = 196 \cdot 80$ für das wahrscheinlichste. Der Wert liegt höher als der von Krüss, und auch als der von Thorpe und Laurie. *W. O.*

---

49. Die magnetische Drehung der Stickstoffverbindungen von W. H. Perkin (Chem. N. **59**, 247. 1889). Die molekulare Rotation ist

Salpetersäure	1·180	Glycerinnitrat	5·405
Methylnitrat	2·057	Isobutylnitrat	5·510
Äthylnitrat	3·084	Nitromethan	1·858
Propylnitrat	4·085	Nitroäthan	2·837
Isobutylnitrat	5·180	Chlorpikrin	5·384
Äthylennitrat	3·768		

Die Werte sind niedrig; Isobutylnitrit hat wegen des ungesättigten Stickstoffs weit höhere Drehung als das Nitrat.

Äthylamin	3·609	Allylamin	5·587
Diäthylamin	5·662	Pentamethylendiamin	7·491
Triäthylamin	8·518	Anilin	16·162
Propylamin	4·563	Methylanilin	19·629
Dipropylamin	7·549	Dimethylanilin	22·823
Tripopylamin	11·664	Piperidin	5·810
Isobutylamin	5·692	Piperin	8·761
Diisobutylamin	9·936		

Der Unterschied zwischen sekundären und tertiären Aminen ist ungewöhnlich gross. Ebenso wirkt der Eintritt von Methyl in Anilin etwa dreimal stärker, als gewöhnlich für den Unterschied CH^2 beobachtet wird. Piperidin und Pyridin fallen durch kleine Werte auf.

Ammoniumchlorid	6·096	Triäthylammoniumchlorid	11·724
Äthylammoniumchlorid	7·997	Ammoniumnitrat	2·361
Diäthylammoniumchlorid	9·896	Ammoniumsulfat	4·963
Piperidinchlorhydrid	10·034		

Während im Allgemeinen zusammengesetzte Verbindungen kleinere Drehung haben, als die Summe der Komponenten, ist bei den vier ersten Salzen das Gegenteil der Fall. Die drei letzten Salze verhalten sich dagegen „normal". *W. O.*

---

50. Die Natur der Lösungen, erläutert durch das Studium ihrer Dichten, elektrischen Leitfähigkeiten, Wärmekapazitäten und Lösungswärmen von Sp. U. Pickering (Ch. N. **59**, 248—249. 1889). Der Verfasser untersucht Lö-

sungen von Calciumnitrat, Chlorcalcium und Schwefelsäure in Bezug auf die von Mendelejew angegebenen Sprünge in den Werten der Differentialquotienten $\frac{ds}{dp}$, wo s den Wert einer der genannten Eigenschaften darstellt. Zahlreiche Messungen an Calciumnitrat ergeben Werte für die ersten Differentialquotienten der Dichte, welche sich in Gerade ordneten, „die so wenig gegeneinander geneigt waren, dass sie kaum den Schluss ermöglichten, die ganze Figur sei keine stetige Kurve, wenn nicht die Wärme-Resultate in jeder Einzelheit die Sprünge beim geradlinigen Zeichnen der Dichtedifferentiale bestätigten". Auch die Wärmekapazitäten sehr verdünnter Lösungen wurden in diesem Sinne gedeutet.

Die Untersuchung der Schwefelsäurelösungen wurde dann vorgenommen. „Indem der Verfasser das erste Differential seiner Dichtemessungen aufzeichnete, war er überrascht zu finden, dass sie eine unregelmässig gekrümmte Linie bilden, und nicht die von Mendelejew gegebene geradlinige Figur. Und er war noch mehr überrascht, zu finden, dass beim Aufzeichnen der von Mendelejew selbst benutzten Werte die erhaltene Figur krummlinig und nicht geradlinig, wie Mendelejews Figur, war. Dies veranlasste ihn, Mendelejews Ergebnisse für den ersten Differentialquotienten der Dichten des Alkohols aufzuzeichnen und auch in diesem Falle fand er, dass sie eine krummlinige Kurve gaben, und nicht die von Mendelejew beschriebene (Journ. Chem. Soc. 1887, 780) geradlinige. Mendelejews Behauptung, dass er die Hydrattheorie dadurch bewiesen habe, dass die Differentiale gerade Linien bilden, welche an den Hydratpunkten sich begegnen, ist irrtümlich."

Durch eine zweite Differentiation erhielt der Verfasser für die Dichte der Schwefelsäure gerade Linien, und er glaubt daher, dass die oben erwähnten Geraden beim ersten Differential der Calciumsalze nur scheinbare wären, und erst bei der zweiten Differentiation Gerade entstehen. Bei anderen Temperaturen wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

Die von Crompton (**3**, 440) berechneten Hydrate werden vom Verfasser zum Teil in Frage gestellt.

Die Bestimmung der spezifischen Wärme, sowie der Lösungswärme gab ähnliche Ergebnisse nach zwei Differentiationen.

Die aus den Messungen erschlossenen Hydrate sind folgende:

$CaCl^2 + 6\,H^2O$	$Ca(NO^3)^2 + 3\,HO^2$	$H^2SO^4 + {}^1/_6\,H^2O$
„ + 7 „	„ + $3^1/_2$ „	„ + $^1/_3$ „
„ + 8 „	„ + $4^1/_2$ „	„ + $^2/_3$ „
„ + 10 „	„ + 5 „	„ + 1 „
„ + 13 „	„ + 6 „	„ + $1^1/_2$ „
„ + 18 „	„ + 10 „	„ + 2 „
„ + 28 „	„ + 17 „	„ + 4 „
„ + 86 „	„ + 51 „	„ + 5 „
„ + 1500 „	„ + 265 „	„ + 9 „
	„ + 1800 „	„ + 13 „
		„ + 24 „
		„ + 52 „
		„ + 135 „
		„ + 510 „
		„ + 1430 „
		„ + 4950 „

Beim Differentiieren konnten nicht die unmittelbaren Ergebnisse der ersten Differentiation für die zweite benutzt werden, sondern es war wegen der Versuchsfehler nötig, die Kurve erst auszugleichen. Auf diese Weise gaben die Kurven für die Wärmeentwicklung und die Dichte, die einander ganz unähnlich sind, auch ganz unähnliche erste Differentialkurven, dagegen ähnliche zweite.

Der Verfasser schliesst seine Arbeit, welche den Eindruck einer glänzend gelungenen Satire auf die „Hydrattheorie" macht, mit dem Ausspruch, dass durch dieselbe die absolute Verwerflichkeit jeder anderen Theorie, als der Hydrattheorie bewiesen sei! *W. O.*

---

51. Die Ausdehnung des Wassers und anderer Flüssigkeiten von Sp. U. Pickering (Ch. N. **59**, 249. 1889). Der Verfasser hat nunmehr auch in den Kurven der Wärmeausdehnung verschiedener Flüssigkeiten Knicke entdeckt. *W. O.*

---

52. Über eine Beziehung zwischen der Dichte und der Refraktion der gasförmigen Elemente und einiger ihrer Verbindungen von P. Dale (Ch. N. **59**, 276. 1889). Die Logarithmen der Werte von $\frac{n-1}{d}$ für *H*, *O*, *N*, *Cl*, *S* und *P* sind annähernd ganze Multiple einer Zahl, welche für Wasserstoff mit 2, für *N*, *Cl* und *P* mit 4, für *O* und *S* mit 6 zu multiplizieren ist. Für zusammengesetzte Gase werden ähnliche Beziehungen vermutet, doch genügen die Beobachtungen nicht. *W. O.*

---

53. Experimentaluntersuchungen über das periodische Gesetz. Tellur von B. Brauner (Ch. N. **59**, 259. 1889). Der Verfasser war durch die Abweichung des von ihm bestimmten Atomgewichts des Tellurs, $Te = 127{\cdot}64$, vom periodischen Gesetz zu der Vermutung geführt, dass dasselbe andere Elemente mit höherem Atomgewicht enthalte, und giebt an, ein neues Element (Austrium) mit dem Atomgewicht = 212 bereits unzweifelhaft nachgewiesen zu haben, während die Anwesenheit eines zweiten wahrscheinlich sei. (Vgl. **4**, 344.) *W. O.*

---

54. Die Bedingungen der Reaktion zwischen Kupfer und Salpetersäure von V. H. Veley (Ch. N. **59**, 303—305. 1889). Bei der Untersuchung dieser Reaktion ergab sich, dass von den in derselben Lösung wiederholt angestellten Versuchen der erste immer weit langsamer ging, als die späteren. Als Ursache wurde die Anwesenheit von salpetriger Säure erkannt. Wurde die Bildung der letzteren durch Zusatz von etwas Harnstoff hintangehalten, so konnte die Lösung von Kupfer in Salpetersäure fast völlig verhindert werden. *W. O.*

---

55. Lonatschewsky-Petrunjaka (J. russ. Ges. 108. 1888) beobachtete, dass die Absorption des Kohlenoxydes durch Kupferoxydullösungen vom Partialdruck des Kohlenoxyds abhängt. Verringert man den Druck des mit der absorbierenden Lösung ins Gleichgewicht gekommenen Gases, so wird aus der Lösung *CO* entwickelt. Ammoniakalische Kupferoxydullösungen absorbieren 2·5mal mehr *CO* als salzsaure Lösungen. *G. Tammann.*

---

56. A. Bodisko (J. russ. Ges. 500—503. 1888 und 7—9. 1889) bestimmte die Lösungswärme des wasserfreien Jodlithiums zu 148·86 *K*, des *LiBr* zu 113·51 *K*, woraus sich unter Benutzung der Thomsenschen Werte für (Li, J) 612·14 *K* und für (Li, Br) 795·6 *K* ergiebt. *G. Tammann.*

---

57. Das molekulare Drehungsvermögen von Dextrosanilin, -toluidin, Salicin und Helicin von W. Sorokin (J. russ. Ges. 417—430. 1888). Um die von Krecke aufgestellte Hypothese (dass das molekulare Drehungsvermögen gewissen Radikalen zukommt, bei deren Intakterhaltung sich das molekulare Drehungsvermögen in den Derivaten nicht oder doch nur in rationalen Verhältnissen ändert) einer weiteren Prüfung zu unterziehen, schlägt der Autor für schwerlösliche Stoffe vor, die Bestimmung des molekularen Drehungsvermögens für Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln auszuführen. Für zwei Stoffe, die dasselbe die Drehung der Polarisationsebene bewirkende Radikal enthalten, ändert sich beim Wechsel des Lösungsmittels der Quotient (q) aus den Werten des molekularen Drehungsvermögens $[\alpha]_D M : 100$, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich, wenig.

						q
In 90proz. Alkohol	Dextrosanilin	$[\alpha]_D$	— 44·1	Detrosotoluidin	$[\alpha]_D$	— 38·8	1·04
„ Methylalkohl	„		— 48·3	„		— 43·9	1·01
„ Wasser	Salicin		— 62·6	Helicin		— 60·4	1·04
„ 90proz. Alkohol	„		— 50·3	„		— 47·0	1·03

G. Tammann.

---

58. Über Beziehungen zwischen dem Drehungs- und Brechungswinkel von Lösungen von J. Kanonnikow (J. russ. Ges. 571—578 und 686—693. 1888). Zwischen dem Drehungswinkel α und dem Brechungswinkel φ im Minimum der Ablenkung findet der Autor für gleiche Lichtart (D) die Beziehung $\alpha = A\varphi + B$. Für die Lösungen des Rohrzuckers, vom Prozentgehalt p, ergeben sich die aus φ und α berechneten Werte A und B wie folgt:

p%	10·01	14·97	20·85	25·95	30·64	34·60	36·80	40·72	44·91	51·57
$\varphi°$	24·75	25·35	26·16	26·94	27·61	28·19	28·53	29·13	29·81	31·01
$\alpha°$	13·97	21·31	30·16	38·40	46·30	52·91	56·83	63·86	71·91	85·15
A	12·23	10·92	10·56	11·79	11·39	11·53	11·71	11·84	10·87	
B	268·2	267·7	268·0	268·7	268·4	268·4	268·4	268·2	267·9	268·4

Der Quotient aus den beiden Konstanten A und B bleibt für die Lösungen folgender Stoffe derselbe:

	B	A	$B:A$		B	A	$B:A$
Rohrzucker	268·23	11·40	23·52	Nikotin	227·7	9·66	23·56
Milchzucker	229·63	9·73	23·60	Brechweinstein	725·3	30·75	23·58
Malthose	573·04	24·31	23·57	Chinasäure	174·6	7·40	23·59
Dextrose	231·07	9·79	23·60				

Der Quotient $B:A$ erweist sich also als unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes, verändert sich aber beim Wechsel des Lösungsmittels, wie die Untersuchung von Lösungen in Äthylalkohol und Chloroform lehrte.

In Äthylalkohol	A	B	$B:A$	In Chloroform	A	B	$B:A$
Kampher	10·73	276·9	25·81	Kampher	31·12	1009·0	32·42
Coniin	2·65	69·8	26·34	Coniin	16·06	522·2	32·51
Nicotin	20·77	537·5	25·87	Menthol	61·43	1994·1	32·46
Brucin	10·88	280·9	25·81				
Menthol	10·61	273·0	25·73				

G. Tammann.

---

59. B. Brauner (J. russ. Ges. 239—245. 1888) bestimmte die spezifischen Gewichte der Lösungen von Cersulfat in Wasser. Die spezifischen Gewichte der aus dem Anhydrid und dem Hydrat erhaltenen Lösungen sind identisch. Das spezifische Gewicht S, für x Salz auf 100 Teile Wasser, giebt die Formel:

$$S = 0{\cdot}999665 + 0{\cdot}0096401\,x - 0{\cdot}0000166\,x^2.$$

G. Tammann.

---

60. Über die Ausdehnung von Salzlösungen von N. Tschernai (J. russ. Ges. 430—446 und 486—497. 1888 und 73—77. 1889). Der Verfasser giebt für die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur zwischen 0° und 60° folgende Interpolationsformeln:

$LiCl + 50\,H_2O\; v_t = 1 +$	$0{\cdot}0000557\,t$	$+$	$0{\cdot}000004036\,t^2$
$NaCl + 50\,H_2O$	$2318\,(t - 9{\cdot}8) +$		$3093\,(t - 9{\cdot}8)^2$
$KCl + 50\,H_2O$	$1239\,t$	$+$	$3611\,t^2$
$RbCl + 50\,H_2O$	$1267\,t$	$+$	$3716\,t^2$
$MgCl_2 + 50\,H_2O$	$1394\,t$	$+$	$2892\,t^2$
$CaCl_2 + 50\,H_2O$	$1925\,t$	$+$	$2647\,t^2$
$SrCl_2 + 50\,H_2O$	$2204\,t$	$+$	$2542\,t^2$
$BaCl_2 + 50\,H_2O$	$2393\,t$	$+$	$2456\,t^2$
$NaBr + 50\,H_2O$	$1714\,t$	$+$	$33512\,t^2$
$NaBr + 50\,H_2O$	$1412\,t$	$+$	$35252\,t^2$
$HNO_3 + 50\,H_2O$	$1595\,t$	$+$	$3699\,t^2$
$LiNO_3 + 50\,H_2O$	$1471\,t$	$+$	$3673\,t^2$
$NH_4NO_3 + 50\,H_2O$	$1534\,t$	$+$	$3590\,t^2$
$NaNO_3 + 50\,H_2O$	$2144\,t$	$+$	$3194\,t^2$
$KNO_3 + 50\,H_2O$	$1746\,t$	$+$	$3575\,t^2$
$AgNO_3 + 50\,H_2O$	$1593\,t$	$+$	$3587\,t^2$
$Mg(NO_3)_2 + 100\,H_2O$	$1552\,t$	$+$	$3483\,t^2$
$Ca(NO_3)_2 + 100\,H_2O$	$1719\,t$	$+$	$3531\,t^2$
$Sr(NO_3)_2 + 100\,H_2O$	$1787\,t$	$+$	$3557\,t^2$

G. Tammann.

---

61. Über den Einfluss von Chlorwasserstoff und Metallchloriden auf die photochemische Zersetzung des Chlorwassers von E. Klimenko und G. Pekatoros (J. russ. Ges. 57—66. 1889). Die Autoren setzten Chlorwasser und Mischungen desselben mit folgenden Salzlösungen in zugeschmolzenen Röhren der Wirkung des Sonnenlichts aus. Nachdem in den Röhren mit reinem Chlorwasser die Reaktion verlaufen war, analysierten sie die mit Salzlösungen versetzten Röhren und fanden folgende relative Mengen freien Chlors. HCl. 1, $NaCl$ 0·18,

KCl 0·11, $MgCl_2$ 0·37, $CaCl_2$ 0·32, $SrCl_2$ 0·24, $BaCl_2$ 0·20. Die Reaktion wird also am stärksten durch Zusatz von Salzsäure verzögert. *G. Tammann.*

---

62. Verbrennungswärme einiger organischer Stoffe von J. Ossipoff (C. r. **109**, 223—225. 1889). Es wurden verbrannt:

α-Diphenylbernsteinsäure		18483 K
β- „		18229 „
Äthyl-Dimethylsuccinat,	*Sp.* 220°	12969 „
„	„ 217°	13036 „

Eine spätere Mitteilung (C. r. **109**, 311—313. 1889) bringt folgende Zahlen:

Teraconsäure, $C^7H^{10}O^4$	7961 K
Maleïnsäureanhydrid, $C^4H^2O^3$	3369 „
Fumarsaures Methyl, $C^2H^2(CO^2CH^3)^2$	6613 „
Maleïnsaures Methyl, $C^2H^2(CO^2CH^3)^2$	6696 „

W. O.

---

63. Über nichtorganisierte Fermente von N. Krawkow (J. russ. Ges. 623 bis 632. 1888). Der Verfasser findet in Übereinstimmung mit Chittenden und Cummins, dass die Wirkung der Diastase auf Stärke verhindert wird, wenn die Fermentlösung 0·0001% einer starken Säure (HCl, H_2SO_4, HNO_3) oder 0·001% einer schwachen Säure (Essigsäure, Milchsäure) enthält. Neutralisation der Säure ruft die Fermentwirkung nicht wieder hervor. Ein Zusatz von Salzen verzögert die Reaktion. Durch vorherigen Zusatz von Eiweiss kann man das Ferment vor der Wirkung der Säuren schützen. Diastase diffundiert schneller als die anderen Stärke umwandelnden Fermente. *G. Tammann.*

---

64. Über die Reaktion und die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zerlegung von Salzen der Haloidsauerstoffsäuren durch Erhitzen von A. Potilitzin (J. russ. Ges. 339—357. 1887 und S. 541—570. 1888).

Nr. 1. $BaClO_3$. Bei 305° beginnt die Zersetzung und geht bis 400° nach der Gleichung $2\,Ba(ClO_3)_2 = BaCl_2 + Ba(ClO_4)_2 + 4\,O$ vor sich; dabei wächst die Geschwindigkeit (die in 10 Min. abgegebene O-Menge) schnell bis zu einem Maximum, um dann langsam zu fallen. Bei 400° bis 470° erhielt man nur $BaCl_2$ und O. Das Salz schmilzt zwischen 300° bis 400°, nachdem es 1·5% O abgegeben hat.

Nr. 2. $Ba(ClO_4)_2$. Die Zersetzung beginnt bei 400°, geht bei 448° langsam, bei 460° rasch vor sich. Die Kurve der Geschwindigkeiten gleicht der für Nr. 1.

Nr. 3. $Ba(BrO_3)_2$. Bei 265° beginnt die Zersetzung. Bei 300° findet eine molekulare Umwandlung des Salzes unter Explosion und Abgabe von Bromdämpfen statt. Bei der Zersetzung bildet sich unter keinen Umständen $Ba(BrO_4)_2$. Die Geschwindigkeit der Zersetzung steigt bis zu einem Maximum (bei 268° 0·4%, bei 280° 0·8%, bei 298° 2·3% Sauerstoff in 10 Minuten entwickelt), dann vermindert sich dieselbe, bis etwa 11% Sauerstoff abgegeben sind, erreicht abermals schnell ein Maximum, in dem die Geschwindigkeit grösser ist als im ersten Maximum und sinkt bis zum Ende der Reaktion. Von 306° an fällt das zweite Maximum mit dem Ende der Reaktion zusammen.

Nr. 4. $LiClO_3$. Die Zersetzung beginnt bei 270°. Für eine und dieselbe Temperatur wird die Geschwindigkeit der Zersetzung durch eine Kurve mit deut-

lich ausgeprägtem Maximum dargestellt. Dieses Maximum wird, je höher die Temperatur ist, in um so kürzerer Zeit erreicht. Aus Analysen des bei 368° sich zersetzenden Salzes schliesst der Autor, dass anfangs die Reaktion der Gleichung $3\,LiClO_3 = 2\,LiCl + LiClO_4 + 5\,O$ entspricht, dass aber bald noch eine andere Reaktion $5\,LiClO_3 = 4\,LiCl + LiClO_4 + 11\,O$ beginnt, die schliesslich gegen Ende der Zersetzung allein statt hat. Die Reaktion am Anfang der Zersetzung folgt bei 348° der Gleichung $17\,LiClO_3 = 11\,LiCl + 6\,LiClO_4 + 27\,O$ und bei 380° der Gleichung $11\,LiClO_3 = 8\,LiCl + 3\,LiClO_4 + 21\,O$.

Nr. 5. $LiClO_4$. Die Zersetzung beginnt bei 380°. Die Kurve der Geschwindigkeit gleicht der von Nr. 4, nur tritt das Maximum hier früher ein. Bei der Zersetzung bildet sich auch $LiClO_3$ und zwar enthält die Schmelze die grösste Menge dieses Salzes (6%), wenn das $LiClO_4$ 22% an Gewicht verloren hat und das Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit erreicht ist. Für die erste Periode gilt die Gleichung $7\,LiClO_4 = 6\,LiCl + LiClO_3 + 25\,O$. *G. Tammann.*

---

65. D. Latschinow (J. russ. Ges. 41—49. 1888) photographierte elektrische Entladungen des Ruhmkorffschen Induktors und veröffentlichte die Bilder. 1. Wurden Aufnahmen des Funkens mittelst der Camera ausgeführt. 2. Wurden Photographieen erhalten, indem man die Pole direkt auf die empfindliche Platte brachte und die Entladung dicht über der empfindlichen Schicht sich hörbar oder auch unhörbar vollziehen liess. 3. Wurden Bilder einer zwischen Pol und photographischer Platte geschobenen gravierten Metallplatte erhalten. *G. Tammann.*

---

66. N. Piltschikow (J. russ. Ges. 83—93. 1888) schlägt eine Verallgemeinerung der Gay-Lussacschen Methode zur Bestimmung der Kapillarität vor, die in dem schon geübten Gebrauch von U-Röhren mit Schenkeln verschiedenen Lumens besteht. Der Autor entwickelt die diesbezüglichen Formeln und diskutiert die Wirkung der Fehler aufs Resultat. *G. Tammann.*

---

67. Beobachtungen über den Magnetismus der Gase von A. Jefinow (J. russ. Ges. 115—205. 1888. Mit Ergänzung S. 252—273). Der Apparat, dessen sich der Verfasser bediente, bestand im wesentlichen aus einem Bronzecylinder mit Aufsatz (einer langen Glasröhre), in dem an einem dünnen Platindraht ein luftleerer Glaskörper und ein leichter Spiegel hingen. Das ganze System wurde in das magnetische Feld gebracht und die Ablenkung des Glaskörpers durch ein Fernrohr mit Skala beobachtet. Sowohl die Stärke des den Elektromagneten umkreisenden Stromes, als auch der Druck des Gases im Apparat wurden gemessen. Bei Variation der Strömstärke (von 2—7 Ampère) ergab sich der Quotient der bewirkten Ablenkung (α) durch das Quadrat der Stromstärke in Übereinstimmung mit Becquerel als konstant. Bei Veränderung des Druckes wuchs die Ablenkung (α) proportional dem Druck des Gases. Diese Beziehung gilt für die untersuchten Gase bis zu 17·5 Atm. Nur bei der Kohlensäure nimmt die Ablenkung (α) schneller zu als der Druck, doch findet auch hier wie bei den anderen Gasen die Proportionalität zwischen Dichte und Magnetismus statt. Für verschiedene Gemische von O und N hängt der Magnetismus des Gemisches fast nur von dem des O ab.

Da der Magnetismus des N 320mal kleiner als der des O ist, so gilt die Regel mit hinreichender Genauigkeit bis 17·5 Atm., wie der Autor experimentell festgestellt hat. Um den Magnetismus verschiedener Gase untereinander zu vergleichen, wurde die Richtung des Glaskörpers im Vakuum n_0, die in der Luft n_1 und schliesslich die in dem zu untersuchenden Gase n_2 ermittelt, woraus der relative magnetische Koeffizient $\lambda = \frac{n_2 - n_0}{n_1 - n_0}$ folgt. Ferner giebt der Verfasser die Grösse λ für Luft im absoluten Mass.

	λ Jefirnow	Faraday	Becquerel	Plücker
O	+ 4·83	+ 5·15	+ 4·76 + 4·96	+ 4·31
NO	+ 1·60		+ 1·30	+ 1·96
Luft	+ 1·00	+ 1·00	+ 1·00	+ 1·00
C_2H_4	— 0·068	0·18	— 0·22	
CH_4	— 0·063			
CO_2	— 0·033	0	— 0·14	0
N_2O	— 0·018		— 0·05	0
N	— 0·015	+ 0·09	0	0
CO	— 0·009			
H	— 0·002(?)	— 0·03	0	— 0·02(?)

G. Tammann.

---

68. Das periodische Gesetz der chemischen Elemente von D. Mendelejew (J. russ. Ges. 233—257. 1889). Faraday-Vortrag in der englischen chemischen Gesellschaft. Der Redner begann mit einem kritisch-historischen Rückblick auf die Entwickelung des periodischen Systems, kritisierte dann die Versuche: anstatt der von ihm gebrauchten Form algebraische Formeln zur Darstellung der periodischen Beziehungen einzuführen, und wandte sich gegen alle in neuerer Zeit wieder aufgestellten Hypothesen über die Zusammensetzung der Elemente. Zum Schluss gab er einen kurzen Bericht über die Triumphe, welche das periodische System im Lauf der letzten 20 Jahre gefeiert hat. *G. Tammann*

---

69. Über einige Eigenschaften des Natriumperchlorats und über übersättigte Lösungen von A. Potilitzin (J. russ. Ges. 258—274. 1889). Bis 45° scheidet sich aus den Lösungen des Natriumperchlorats das Hydrat $NaClO_4H_2O$ aus, bei höheren Temperaturen fällt nur wasserfreies Salz. Aus übersättigten Lösungen scheidet sich nur wasserfreies Salz aus. Man kann bei 17° übersättigte Lösungen erhalten, die fast 3mal soviel Salz enthalten als die gesättigte Lösung.

Nur solchen Stoffen, die entweder verschiedene Hydrate oder verschiedene Modifikationen bilden, schreibt der Verfasser die Eigenschaft, übersättigte Lösungen bilden zu können, zu. *G. Tammann.*

---

70. Über das Gefrieren einiger Kolloidlösungen von N. Ljubawin (Journ. russ. Ges. 397—407. 1889). Der Verfasser liess die Lösungen folgender Kolloide: Kieselsäure, Schwefelantimon, Schwefelkupfer und Stärke vollständig gefrieren, und fand, dass niemals das Kolloid in der Schmelze vollständig fehlte. Aus den Lösungen des Eisenoxyds hatten sich nach vollständigem Gefrieren in den zen-

tralen Teilen des Gefässes goldbraune Schuppen von Eisenoxyd abgeschieden, die peripheren Schichten des Eisblocks bestanden aus farblosem Eis. Beim Auftauen löste sich häufig alles Eisenoxyd. Ebenso war nach dem Auftauen von gefrorenen Eiweisslösungen in diesen keine Fällung bemerkbar. *G. Tammann.*

---

71. Einige Bemerkungen zur Untersuchung Jefimows über den Magnetismus der Gase. (J. russ. Ges. 127—136. 1889). D. Goldhammer erklärt den Umstand, dass Jefimow die Gase: N, N_2O, CO_2, CH_4, C_2H_4 und H diamagnetisch fand, während Quincke dieselben zu den paramagnetischen zählt, durch die Fehlerhaftigkeit der Annahme Jefimows, dass zwischen Druck und Magnetismus der Gase einfache Proportionalität herrscht. Aus den Messungen Jefimows geht hervor, das jene Beziehung komplizierter ist. Ebenso greift der Verfasser die Resultate Jefimows in Hinsicht der Abhängigkeit des Magnetismus des Wassers von der Intensität des magnetischen Feldes an. *G. Tammann.*

---

72. Über den Zusammenhang der Verdampfungswärme mit anderen Beobachtungsdaten von K. Krajewitsch (J. russ. Ges. 137—153. 1889). Unter der Annahme, dass bei der Erwärmung von Flüssigkeiten alle Wärme nur zur Vermehrung der lebendigen Kraft der Moleküle verwandt wird, entwickelt der Verfasser folgende Formel für die Verdampfungswärme (r): $r = A\,D\,T\,log\frac{1000\,sc}{Ap\frac{\partial A}{\partial t}} + \frac{3}{2}ADT$; wo A das mech. Wärmeäquivalent, $D = 848{\cdot}7$ dividiert durchs Molekulargewicht, s das spezifische Gewicht bei 0°, c die spezifische Wärme, $\frac{\partial A}{\partial t}$ den Ausdehnungskoeffizienten, p die Dampfspannung und T die absolute Temperatur bedeuten. Für 42 Flüssigkeiten berechnet der Verfasser die Verdampfungswärmen und findet diese von den experimentell bestimmten selten um mehr als 5% verschieden. *G. Tammann.*

---

73. Über den Wärmewert der Carbonsäuren der aromatischen Reihe von F. Stohmann, Cl. Kleber und H. Langbein (J. pr. Ch. **40**, 128—157. 1889). Mit Hilfe der kalorimetrischen Bombe wurden nachstehende Verbrennungswärmen ermittelt. Jede Zahl ist der Mittelwert mehrerer Bestimmungen.

Benzoesäure	7717 *K*
o-Oxybenzoesäure	7295 „
m- „	7290 „
p- „	7259 „
Methylparaoxybenzoesäure	8952 „
β-Resorcylsäure	6769 „
Gallussäure	6341 „
Pyrogallocarbonsäure	6337 „
o-Toluylsäure	9294 „
m- „	9291 „
p- „	9274 „
Phenylessigsäure	9332 „

Mesitylensäure	10852 *K*
β-Phenylpropionsäure	10855 „
β-Phenylacrylsäure	10423 „
γ-Isopropylbenzoesäure	12386 „
α-Naphtoesäure	12326 „
β-Naphtoesäure	12284 „
o-Phtalsäure	7716 „
m-Phtalsäure	7688 „
p-Phtalsäure	7709 „
Phtalsäureanhydrid	7842 „
Uvitinsäure	9289 „
Trimesinsäure	7076 „
Pyromellithsäure	7774 „
Mellithsäure	7882 „

Bei den isomeren Säuren, welche in der vorstehenden Tabelle durch Klammern zusammengefasst sind, macht sich kein erheblicher Unterschied geltend. In den homologen Reihen zeigt sich die gewöhnliche Differenz von rund 1550 *K*. Der Eintritt je einer Hydroxylgruppe bedingt eine Abnahme von 430 *K* bis 500 *K*. Der Eintritt des Carboxyls für Wasserstoff bedingt fast keine Änderung der Verbrennungswärme; meist wird sie um etwa 50 *K* kleiner, wenn das erste Carboxyl eintritt; der Unterschied ist geringer für mehrere Carboxyle und wird positiv bei den Tetra- und Hexacarbonsäuren. Phtalsäure geht unter Wärmebindung in das Anhydrid über. *W. O.*

---

74. Über neue Apparate für elektrochemische Untersuchungen von N. v. Klobukow (J. pr. Ch. **40**, 121—127. 1889). Es wird eine Vorrichtung beschrieben, mittelst deren an jedem Arbeitsplatz die Elektrolyse bei quantitativen Metallfällungen unter steter Bewegung der Elektrode ausgeführt werden kann. *W. O.*

---

75. Über den Wärmewert der Säuren der Oxalsäurereihe und der Fumar- und Maleïnsäure von F. Stohmann, Cl. Kleber und H. Langbein (J. pr. Ch. **40**, 202—229. 1889). Die Versuche wurden gleichfalls in der kalorimetrischen Bombe ausgeführt und ergaben:

	Verbrennungswärme.
Oxalsäure	602 *K*
Malonsäure	2073 „
Bernsteinsäure	3568 „
Methylmalonsäure	3648 „
Glutarsäure	5172 „
Dimethylmalonsäure	5153 „
Äthylmalonsäure	5179 „
Methylbernsteinsäure	5152 „
Adipinsäure	6689 „
Methyläthylmalonsäure	6723 „
Propylmalonsäure	6750 „
Isopropylmalonsäure	6752 „

	Verbrennungswärme.
Symm. Dimethylbernsteinsäure	6710 *K*
Unsymm. Dimethylbernsteinsäure	6717 „
Äthylbernsteinsäure	6722 „
Methylglutarsäure	6708 „
Pimelinsäure	8296 „
Korksäure	9856 „
Azelainsäure	11413 „
Sebacinsäure	12968 „
Fumarsäure	3201 „
Maleïnsäure	3263 „

Die isomeren Verbindungen sind hier nicht so übereinstimmend wie sonst; insbesondere unterscheiden sich die Abkömmlinge der Malon- von denen der Bernsteinsäure. Auch sind die homologen Differenzen der drei ersten Glieder ganz abweichend von dem gewöhnlichen Wert 1550; letzterer findet sich aber bei den substituierten Malon- und Bernsteinsäuren wieder. Vergleicht man die zweibasischen Säuren mit den um CO^2 ärmeren einbasischen, so ergiebt sich die Verbrennungswärme fast völlig übereinstimmend.

Fumar- und Maleïnsäure sind, wie schon Luginin fand, auffällig verschieden.

W. O.

---

76. Über das Atomgewicht des Zinks von Gladstone und Hibbert (Journ. Chem Soc. 1889, 443–448). Es wurde das Faradaysche Gesetz in der Form angewendet, dass der Verlust der Zinkanode mit der Gewichtszunahme von Kupfer- resp. Silberkathoden in demselben Stromkreise verglichen wurden. Der Verlust der Anode von Zink erwies sich nämlich als weit regelmässiger, als die Gewichtszunahme der Zinkkathode. Es wurde beobachtet:

Zn	*Ag*
0·7767 0·7758	2·5589
0·5927 0·5924	1·9551
0·2277 0·2281	0·7517
0·7452 0·7475	2·4588
0·8770 0·8784	2·9000
0·9341 0·9347	3·0809

Für $Ag = 107{\cdot}93$ folgt $Zn = 65{\cdot}44$.

Ähnliche Versuche mit Zink und Kupfer gaben das Verhältnis 1 : 1·0322. Nimmt man $Cu = 63{\cdot}33$, so folgt $Zn = 65{\cdot}37$.

W. O.

---

77. Über die Dampfdrucke und spezifischen Volume ähnlicher Verbindungen in Beziehung zur Stellung der Elemente in der periodischen Tabelle

von S. Young (Journ. Chem. Soc. 1889, 486—521). Es wurde Benzol, Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodbenzol innerhalb weitester Grenzen untersucht; die Resultate sind in ausführlichen Tafeln niedergelegt, auch wurden die Konstanten der Biotschen Dampfdruckformel berechnet. Die allgemeinen Ergebnisse fasst der Verfasser wie folgt zusammen.

1) Werden die vier Halogenderivate des Benzols bei Temperaturen gleicher Dampfdrucke verglichen, so stehen sowohl diese Temperaturen (in absoluter Zählung) wie die entsprechenden spezifischen Volume in konstanten Verhältnissen.

2) Da die kritischen Drucke von Fluorbenzol und Chlorbenzol, und wahrscheinlich auch die von Brom- und Jodbenzol, gleich sind, so können die kritischen Volume und Temperaturen aus den entsprechenden Beobachtungen bei irgend welchen anderen gleichen Drucken berechnet werden.

3. Wenn Benzol mit Fluorbenzol bei Temperaturen gleichen Dampfdruckes verglichen wird, so ist weder das Verhältnis der betreffenden absoluten Temperaturen, noch das der spezifischen Volume konstant.

4) Das Verhältnis der absoluten Temperaturen gleichen Dampfdrucks zwischen Benzol und Fluorbenzol wird sehr genau durch die Formel $R' = R + ct$, wo R' das Temperaturverhältnis bei einem Druck ist, zu welchem die Temperatur t des Fluorbenzols (in Centigraden) gehört; $R = 0{\cdot}9838$, $c = 0{\cdot}0000313$.

5) Werden die spezifischen Volume von Benzol und Fluorbenzol bei Temperaturen verglichen, welche gleichen Bruchteilen ihrer kritischen Drucke entsprechen, so ergiebt sich ein konstantes Verhältnis. Wenn andererseits der Vergleich bei gleichen Bruchteilen der kritischen Temperaturen durchgeführt wird, ist das Verhältnis wiederum konstant. Dagegen erweist sich die Annahme von van der Waals, dass gleichen Bruchteilen der kritischen Temperaturen gleiche Bruchteile der kritischen Drucke entsprechen, auch nicht annähernd richtig. Somit kann nur eine der beiden Arten des Vergleichs der spezifischen Volume richtig sein. Eine Entscheidung ist noch nicht zu treffen, doch scheint der Vergleich bei korrespondierenden Drucken richtiger zu sein.

6) Die Beziehungen von van der Waals für die korrespondierenden Temperaturen, Volume und Drucke bei Flüssigkeiten werden bestätigt für die Halogenabkömmlinge des Benzols; da die kritischen Drucke gleich sind, sind es auch die korrespondierenden Drucke.

7) Fluor, Chlor, Brom und Jod gehören zu derselben Gruppe der periodischen Tafel, und ihr gegenseitiger Ersatz in den Verbindungen C^6H^5R bringt in Bezug auf Druck, Volum und Temperatur nur sehr einfache Änderungen hervor. Wird für R dagegen Wasserstoff gesetzt, so ist die Änderung viel grösser. *W. O.*

---

78. Über eine Methode, die Auflösung von Metallen in Säuren zu untersuchen von V. H. Veley (Journ. Chem. Soc. 1889, 361—382). Ausführliche Beschreibung der früher (**3**, 616) referierten Untersuchung. *W. O.*

---

79. Die Molekulargewichte der Metalle von W. Ramsay (Journ. Chem. Soc. 1889, 521—536). Vergleiche die Mitteilung des Verfassers in dieser Zeitschr. **3**, 359. *W. O.*

80. Über die Veränderlichkeit frisch zubereiteter Flüssigkeiten von E. Pfeifer (Wied. Ann. **37**, 539—563. 1889). Möglichst reines Wasser und sehr verdünnte Lösungen zeigen häufig eine anfängliche Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit. Die Erscheinung tritt bei frisch destilliertem Wasser nur ein, wenn dasselbe mit Luft in Berührung ist, und stärker, wenn es mit Luft geschüttelt wird. Abschluss des frischen Wassers durch einen hermetischen Verschluss erhält dessen Fähigkeit, an der Luft an Leitfähigkeit zu verlieren. Abschluss durch Filtrierpapier allein lässt sie verschwinden. Wasser von grösserer Leitfähigkeit zeigt meist stärkere Abnahme, eine grössere Berührungsfläche mit der Luft beschleunigt dieselbe, ebenso eine höhere Temperatur. Ein Zusatz basischer Stoffe lässt die Erscheinung verschwinden, neutrale Salze haben keinen Einfluss, Säuren (Salzsäure und Kohlensäure) verstärken den Einfluss.

Bei der Erörterung der möglichen Ursachen kommt der Verfasser zu dem Schluss, dass ein Bestandteil der Luft die Ursache sein müsse. Von den vorhandenen Möglichkeiten hält der Verfasser für die wahrscheinlichste die, dass aus der Luft organische Teilchen in die Flüssigkeit gelangen, welche ihrerseits nicht die Leitfähigkeit erhöhen, wohl aber leitende Stoffe aus der Lösung aufnehmen und unwirksam machen können.

Dem Referenten, dem die fragliche Erscheinung vielfach begegnet ist, scheint eine andere Erklärung wahrscheinlicher. Das destillierte Wasser enthält stets, wenn man keine besonderen Massregeln dagegen getroffen hat, Kohlensäure, und zwar mehr, als dem Partialdruck derselben in der Luft entspricht. Die beschriebenen Verhältnisse entsprechen aber völlig denen, welche durch das Entweichen der überschüssigen Kohlensäure in die Luft eintreten müssen. Auch zeigt Wasser, welches unter Zusatz von Kalk in die Destillierblase erhalten wird, die Abnahme der Leitfähigkeit nicht. *W. O.*

---

81. Eine experimentelle Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen im Wasserdampf von R. Cohen (Wied. Ann. **37**, 628—633. 1889). Nach der Kundtschen Methode der Staubfiguren ergab sich $K = 1{\cdot}287$; die äussersten Werte weichen um $\pm 0{\cdot}034$ ab. Die Temperatur des Dampfes war 140° bis 300°, und befand sich stets um mindestens 10° über dem Sättigungspunkt, die Gültigkeit der Gasgesetze wurde angenommen. *W. O.*

---

82. Über die elektromotorische Kraft von Ketten mit gemischten Salzlösungen von R. Blochmann (Wied. Ann. **37**, 564—575. 1889). Vergleiche diese Zeitschr. **3**, 490. *W. O.*

---

83. Kalorimetrische Untersuchungen. Das spezifische Volum des bei 0° gesättigten Wasserdampfes von C. Dieterici (Wied. Ann. **38**, 1—26. 1889). Zur Bestimmung der Menge des in einen gegebenen Raum hinein verdampften Wassers diente statt der direkten Wägung die Messung der Verdampfungswärme mittelst des Eiskalorimeters, welche wegen ihrer Grösse eine genaue Quantitätsbestimmung ermöglicht. So lassen sich 25 mg Wasser bis auf 0·2 Prozent, also auf 0·05 mg bestimmen. Bei den endgültigen Versuchen wurde diese Genauigkeit freilich nicht erreicht, weil die Adsorptionserscheinungen an den Glaswänden der Gefässe, welche den Dampf aufnehmen, störend wirkten. Dadurch, dass etwas

Luft in diesen Gefässen gelassen wurde, konnte zwar der Fehler zur Hauptsache beseitigt werden; dafür wurde aber der Vorgang der Sättigung selbst verlangsamt. Wurden dem Dampfraume verschiedene Temperaturen gegeben, so verhielten sich die verdampfenden Wassermengen wie die absoluten Temperaturen, dem Gay-Lussacschen Gesetz entsprechend, indem zwischen 0° und 20° die einem Liter entsprechenden und mittelst des Gesetzes auf 0° reduzierten Gewichte z. B. zwischen 4·885 und 4·914 schwankten. Der Mittelwert ist 4·8856 mg als Gewicht eines Liters Wasserdampf, oder 204·68 als sein spezifisches Volum. Wird das Molekulargewicht des Wassers gleich 17·9633 und das Gewicht von 1 l Wasserstoff bei 45° Breite und 76 cm Druck auf 0·089523 g gesetzt, so folgt für den Dampfdruck 4·619 mm. Die Zahl stimmt so gut mit den Messungen von Regnault (4·60), Magnus (4·53), Fischer (4·63), dass man das Avogadrosche Gesetz für Wasserdampf in der Nähe von 0° als gültig ansehen darf. Ebenso ergiebt sich eine Übereinstimmung mit den Bestimmungen von Fischer über den Unterschied der Dampfdrucke von Wasser und Eis unter 0°.

Zum Schluss sei eine Bemerkung gestattet. In Übereinstimmung mit allgemein verbreiteten Anschauungen scheint der Verfasser beim Sättigungszustande der Dämpfe besondere Eigenschaften der letzteren, wie Abweichungen von den Gasgesetzen u. s. w. zu erwarten. Dem gegenüber möchte der Referent hervorheben, dass von derartigem experimentell nichts bekannt ist. Der Sättigungszustand ist nicht eine Eigenschaft des Dampfes, sondern der mit dem Dampf in Berührung stehenden Flüssigkeit, denn er wird geändert, so wie man die Natur der letzteren, etwa durch Auflösen anderer Stoffe, ändert. Die Abweichungen der Dämpfe von den Gasgesetzen sind nur eine Funktion ihrer Dichte und der Temperatur wie bei den Gasen. *W. O.*

---

84. Über die im galvanischen Lichtbogen auftretenden Bandenspektren der Kohle von H. Kayser und C. Runge (Wied. Ann. **38**, 80—90. 1889). Die fraglichen Banden (insbesondere $\lambda = 422\ \mu\mu$) sind abwechselnd dem Kohlenstoff und dem Cyan zugeschrieben worden. Die Verfasser neigen zu letzterer Annahme, da sie in einer Kohlensäureatmosphäre die charakteristische Bande verblassen, in Luft sie wieder auftreten sahen. Gegen die Annahme spricht nach den Verfassern, dass die fragliche Bande auch in der Sonne vorkommt, was mit der hohen Temperatur der Sonne nicht zu vereinigen sei. Indessen ist Cyan eine unter Wärmeabsorption entstandene Verbindung und solche werden, wie aus der Dissociationstheorie folgt, bei steigender Temperatur nicht mehr, sondern weniger dissociiert, d. h. sie werden stabiler.

Eine Prüfung der von Deslandres (**1**, 519) aufgestellten Formeln ergab die Notwendigkeit weiterer Konstanten, wodurch dieselben den wesentlichsten Teil ihrer Bedeutung verlieren. *W. O.*

---

85. Über die Phosphorescenzen des Kupfers, Wismuths und Mangans in den Erdalkalisulfiden von V. Klatt und Ph Lenard (Wied. Ann. **38**, 90—107. 1889). Die Verfasser stellen fest, dass die Phosphorescenz der Erdalkalisulfide von der Beimengung geringer Anteile von Schwermetallsulfiden herrührt und bestimmt wird. Die Intensität der Fluorescenz wächst anfangs mit der Menge derselben, erreicht aber sehr bald, für Kupfer z. B. bei 0·0003, die Grenze. Zu-

sätze von Alkalisulfaten befördern, Chloride vernichten die Fluorescenz, letztere wahrscheinlich durch Verflüchtigung des Metalls. Ausser den drei genannten Metallen wirkt ein viertes phosphorescenzerregend, dessen Natur nicht erkannt wurde. *W. O.*

---

86. Über die Brechungsexponenten von Salzlösungen von B. Walter (Wied. Ann. **38**, 107—118. 1889). Der Verfasser glaubt aus seinen und älteren Messungen den Schluss ableiten zu können, dass die Brechungskoeffizienten äquivalenter Salzlösungen gleich sind und begründet darauf eine Art Molekulargewichtsbestimmung. Indessen ist der Schluss selbst nur in beschränktestem Umfange haltbar; so zeigen z. B. die vom Referenten untersuchten äquivalenten Lösungen der Natriumsalze der chlorsubstituierten Essigsäuren folgende Brechungskoeffizienten:

Essigsaures	Natron	1·33880
Monochloressigsaures	„	1·34096
Dichloressigsaures	„	1·34263
Trichloressigsaures	„	1·34427

Somit verlieren auch die weiteren Schlüsse des Verfassers meist ihren Boden. *W. O.*

---

87. Studien über die elektrischen Doppelschichten von M. Krouchkoll (Ann. chim. phys. (6) **17**, 129—181. 1889). Nach einer ausführlichen historischen Einleitung teilt der Verfasser Versuche mit, aus welchen die Änderung der Oberflächenspannung zwischen Zinksulfatlösung und Äther oder anderen ähnlichen Flüssigkeiten durch galvanische Polarisation sich ergiebt. Ferner gaben Gelatineplatten beim Ausziehen unter Wasser Potentialunterschiede, ebenso Metalle (vgl. **1**, 522). Bei einer vorgängigen Polarisation mit etwa $0{\cdot}32\,V$ gab Kupfer in Natriumsulfat keinen Ausschlag, dies ist also die „natürliche" Potentialdifferenz beider. Für Blei wurde ähnlich $0{\cdot}47\,V$, für Silber $0{\cdot}15\,V$ gefunden, woraus der Verfasser mit Hilfe von Messungen über die elektromotorischen Kräfte von Ketten aus diesen Metallen und der Flüssigkeit einige Potentialdifferenzen an der Berührungsstelle von Metallen berechnet. Er findet $Hg|Pb = 0{\cdot}18\,V$, $Cu|Hg = 0{\cdot}47\,V$, $Ag|Cu = 0{\cdot}30\,V$, $Ag|Pb = 0{\cdot}95\,V$. (Eine Erörterung über die Bedeutung dieser Zahlen behält sich der Referent vor.) Eine weitere Studie bezieht sich auf die Ströme beim ungleichzeitigen Eintauchen, wie bei der Bewegung der Metalle in Elektrolyten, woraus der schon früher hervorgehobene Zusammenhang dieser Erscheinungen mit den vorher erörterten sich wiederum ergiebt. *W. O.*

---

88. Untersuchung des Aluminiumamalgams; sein Gebrauch in der Thermochemie J.-B. Baille und C. Féry (Ann. chim. phys. (6) **17**, 246—256. 1889). Durch Erhitzen von Aluminium mit Quecksilber wird ein Amalgam erhalten, welches nach dem Abtreiben des Quecksilbers der Formel Al^2Hg^3 entspricht. Dasselbe oxydiert sich leicht an feuchter Luft zu $Al^2O^3.2\,H^2O$, wobei 3946 *K* frei werden. Versuche über die Hydratation der Thonerde ergaben für Al^2O^3 die Bildungswärme 3926 *K*, für $Al^2O^3.3\,H^2O$ 3956 *K*. Die Bildung, und somit auch die Zerlegung des Amalgams bedingt keine merkliche Wärmetönung. Letzteres wurde festgestellt, indem Bleiamalgam zu dem flüssigen Aluminiumamalgam gesetzt wurde.

Dadurch scheidet sich das Aluminium aus, wobei keine Wärmetönung beobachtet wird. *W. O.*

---

89. Über die Löslichkeit der Salze in Gegenwart von Säuren, Basen und Salzen von Engel (Ann. chim. phys. (6) **17,** 338—384. 1889). Salzsäure wirkt auf einzelne Chloride fällend, auf andere lösend; im letzteren Falle ist die Bildung von Verbindungen wahrscheinlich. Auch giebt es Chloride, welche von wenig Säure gefällt, von vieler reichlich gelöst werden. Der Verfasser untersuchte zunächst das Zinnchlorür, dessen Löslichkeit zuerst durch Chlorwasserstoff etwas ab-, darauf sehr stark zunimmt, um schliesslich fast konstant zu werden. In der ersten Periode bleibt die Gesamtmenge des Chlors in demselben Volum der Flüssigkeit annähernd konstant. Durch starkes Abkühlen wurde eine Verbindung $SnCl^2.HCl.3H^2O$ isoliert, und der Verfasser hält sich für berechtigt, ihre Existenz auch in der Lösung anzunehmen.

Kupferchlorid folgt annähernd dem gewöhnlichen Gesetz der konstanten Chlormenge, bei sehr viel Chlorwasserstoff beginnt die Löslichkeit zuzunehmen. Auch hier wurde eine feste Verbindung $CuCl^2.HCl.3H^2O$ isoliert. Ähnliche Löslichkeit zeigt Kobaltchlorid, doch konnte keine feste Verbindung erhalten werden. Die Löslichkeit des Bleichlorids wird sehr stark durch Salzsäure herabgedrückt; Das Summengesetz findet aber nicht statt (vgl. Nernst, diese Zeitschr. **4,** 372). Eine Chlorwasserstoffverbindung liess sich nicht herstellen.

Quecksilberchlorid nimmt sehr schnell an Löslichkeit durch Salzsäure zu. Zinnchlorid giebt leicht $SnCl^4.2HCl.6H^2O$ und ebenso einige andere Chloride, Löslichkeitsbestimmungen sind hier ausgeschlossen. *W. O.*

---

90. Über allotropische Formen des Silbers von Carey Lea (Sillim. Am. Journ. (3) **37,** 476—492. 1889). Durch Reduktion von Silbernitrat mit Ferrocitrat erhält man Stoffe, welche bis über 98 Prozent Silber neben Verunreinigungen von etwas Eisen und organischer Substanz enthalten, also als metallisches Silber anzusehen sind. Sie haben je nach ihrer Herstellung eine blaue Metallfarbe, auch Gold- oder Kupferglanz, trocknen auf Glas und Papier zu homogenen Schichten von vollkommenem Metallglanz ein und vermögen sich in Wasser zu dunkelroten Flüssigkeiten aufzulösen, welche die wesentlichen Eigenschaften colloider Stoffe, insbesondere die Fähigkeit, durch Salzzusatz zu gerinnen und in reinem Wasser wieder löslich zu werden, besitzen. Wegen der zahlreichen interessanten Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden. *W. O.*

---

91. Zirkonium und sein Atomgewicht von G. Bailey (Chem. News **60,** 32. 1889). Es wurde das Sulfat durch Glühen in Oxyd verwandelt.

Sulfat	Oxyd
2·02357	0·87785
2·6185	1·1354
2·27709	0·98713
2·21645	0·96152
1·75358	0·76107

Sulfat	Oxyd
1·64065	0·7120
2·33255	1·01143
1·81105	0·78485
16·67344	7·23125

Hieraus folgt für $O = 16$ und $S = 32·063$ das Atomgewicht $Zr = 90·634$. *W. O.*

---

92. Über den Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes von Cailletet und Colardeau (C. r. **108**, 1280—1285. 1889). Wird in das Rohr, in welchem flüssige Kohlensäure über den kritischen Punkt erhitzt wird, etwas Jod gebracht, so löst sich dasselbe mit rotvioletter Farbe in der Flüssigkeit auf. Verschwindet der Meniskus, so bleibt der untere Teil gefärbt, der obere farblos. Die Annahme von Ramsay und Jamin, dass Flüssigkeit und Dampf bei dieser Temperatur gleiches spezifisches Gewicht haben, und sich mischen, wird dadurch unhaltbar. Auch konnte bei weiterem Erwärmen nie etwaige leichter gewordene Flüssigkeit im oberen Teil der Röhre entdeckt werden. Die Druck-Temperaturkurve zeigte sich über dem kritischen Punkt vom Volum abhängig (Luftgehalt der Kohlensäure? Der Ref.), was dafür spräche, dass über der kritischen Temperatur noch Flüssigkeit existiert.

Ganz ähnliche Erscheinungen wie beim kritischen Punkt zeigen sich, wenn man zwei bei niederer Temperatur nicht mischbare Flüssigkeiten (Amylalkohol und verdünnter Äthylalkohol) erwärmt. Die Vermischung findet statt, obwohl die spezifischen Gewichte verschieden sind. Dies spricht gegen Jamins Ansicht. Es wurden dann in einem O-förmigen Rohr, das in seinem unteren Teil Schwefelsäure enthielt, Kohlensäure über die kritische Temperatur erwärmt; der Schenkel, in welchem die flüssige Kohlensäure sich befunden hatte, zeigte ein niedrigeres Niveau der Säure, also einen dichteren Inhalt.

Die Verfasser schliessen, dass somit bei der kritischen Temperatur weder die Flüssigkeit völlig in Dampf übergehe, noch auch beide dieselbe Dichte haben, sondern die kritische Temperatur sei diejenige, bei welcher beide sich gegenseitig vollständig zu lösen, und nach der Vermischung ein homogenes Gemenge zu bilden im stande sind. *W. O.*

---

93. Über die Bildungswärme der untersalpetrigsauren Salze von M. Berthelot (C. r. **108**, 1286—1288. 1889). Ein von Maquenne dargestelltes Salz $CaN^2O^2.4H^2O$ wurde mit Brom, gelöst in Bromkalium, oxydiert und gab:

$$CaN^2O^2.4H^2O + 8BrAq = CaBr^2Aq + 6HBrAq + 2HNO^2Aq + 414\,K.$$

Freies Brom hätte $520\,K$ gegeben. Mit Salzsäure zersetzt gab das Salz $+ 64\,K$, so dass die entstehende Reaktionswärme für die freie Säure und Brom $456\,K$ beträgt. Die Neutralisationswärme des unlöslichen Kalksalzes folgt zu $216\,K$, $108\,K$ für das Äquivalent. Die entsprechenden Zahlen für das Strontiumsalz sind sehr nahe, $421\,K$ für die Oxydation mit gelöstem, also $528\,K$ für die mit freiem Brom, $64\,K$ für die Lösung in Salzsäure.

Das Strontiansalz gab mit einer überschüssigen Kaliumsulfatlösung eine Wärmetönung, welche einer Neutralisationswärme von $78\,K$ für ein Äquivalent Kali entspricht.

Die Bildungswärme $N^2 + O^2 + Aq$ beträgt $-574\ K$, während die des Stickoxyduls $-206\ K$ ist; es muss also sehr viel Wärme beim Übergang des Anhydrids in die Säure eintreten. *W. O.*

---

94. Über die Löslichkeit des Kohlendioxyds in Chloroform von Woukoloff (C. r. **109,** 61—63. 1889). Die Löslichkeit folgt sehr angenähert dem Daltonschen Absorptionsgesetz. *W. O.*

---

95. Thermische Untersuchungen über die isomeren Nitro- und den Cyankampfer von Berthelot und Petit (C. r. **109,** 92—95. 1889). In der calorimetrischen Bombe wurden folgende Verbrennungswärmen gefunden:

α-Nitrokampfer	$C^{10}H^{15}O.NO^2$	13705 K
β- „	„	13328 „

Die Lösungs- und Neutralisationswärme der α-Verbindung in Natron ist 75 K, die Neutralisationswärme der anderen Verbindung 127 K.

Cyankampfer hat die Verbrennungswärme 14963 K. *W. O.*

---

96. Über die Brownsche Bewegung von Gouy (C. r. **109,** 102—105. 1889). Vergl. das Ref. **3,** 134. *W. O.*

---

97. Über die elektromotorische Kontaktkraft von N. Piltschikoff (C. r. **109,** 105—108. 1889). Der Verfasser stellt Überlegungen an, aus denen er schliesst, dass die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einer Flüssigkite an aus- und einspringenden Ecken des ersteren verschieden sein muss, und findet den Schluss dadurch bestätigt, dass bei der Elektrolyse die Ecken und Streifen der Kathode sich zuerst mit Metall bedecken. Dem Referent scheint, als wenn die Betrachtung der Stromlinien zu demselben Resultat führe, ohne dass man eine Verschiedenheit des Metalles an den Ecken anzunehmen braucht. *W. O.*

---

98. Über die Änderungen der Stromintensität bei der Elektrolyse von N. Piltschikoff (C. r. **109,** 135—137. 1889). Schaltet man in den Stromkreis von dem Typus Zink, Zinksulfat, Gold (Kathode) ein Galvanometer ein und lässt die elektromotorische Kraft langsam zunehmen, so giebt das Galvanometer sprungweise Ausschläge zu erkennen. Der Verfasser schreibt dies einer von ihm vermuteten Änderung im Molekularzustande des Metallniederschlages zu, durch welche die elektromotorische Kraft geändert wird. *W. O.*

---

99. Verbindungswärme des Fluors mit dem Wasserstoff von Berthelot und Moisson (C. r. **109,** 209—210. 1889). Die Verfasser machen die vorläufige Mitteilung, dass die Verbindung von Fluor und Wasserstoff zu gasförmigem Fluorwasserstoff 376 K entwickelt, zu gelöstem 494 K. *W. O.*

Fig. 4.

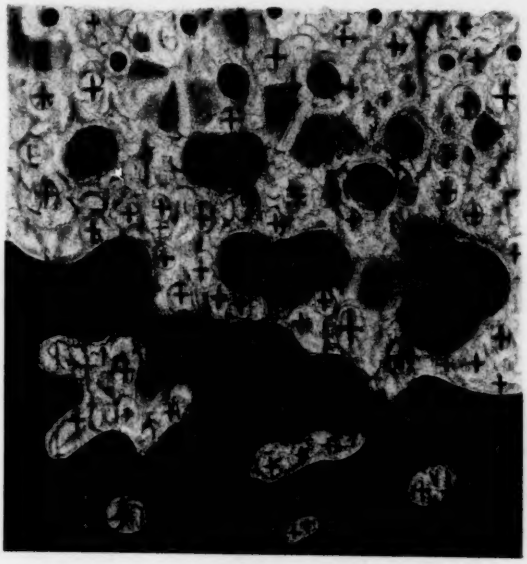
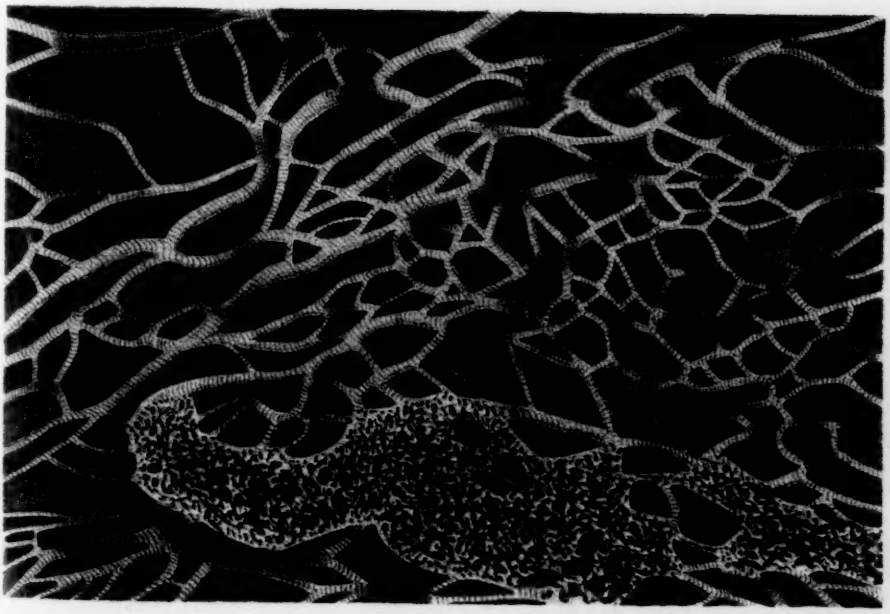


Fig. 5.



Verlag v. **Wilh. Engelmann** in Leipzig. Lith. Anst. v. E. A. Funke, Leipzig

Zur

Na
Moleku
organis
sind. S
Method
es mir
auch o
konstan
mann
Kombi
Anoma
Einflus
der Mo
bei de
Lösung
grösser
D
Zeit. 7.
rung
Krysta
Lösung
dass d
U
ich im
bin zu

[1])
plett z
der Ge
Zeits

Zur kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung.

Von

J. F. Eykman.

(Mit 3 Holzschnitten.)

Nachfolgende Versuche bezwecken zunächst die Feststellung der Molekulardepressionskonstanten, respektive latenten Schmelzwärmen einiger organischer Körper, welche noch nicht in dieser Richtung geprüft worden sind. Speziell mit Rücksicht auf die Anwendbarkeit der kryoskopischen Methode zur genauen Bestimmung der Molekulargewichtsgrössen schien es mir erwünscht, zugleich zu verfolgen, 1) inwiefern die Erfahrung, dass auch organische Körper nicht immer dieselbe Zahl für die Depressionskonstante geben (vergl. Arrhenius diese Zeitschr. **2**, 495 und Beckmann ib. **2**, 717), auch für andere Lösungsmittel zutrifft, 2) welche Kombinationen von Lösungsmittel und gelöster Substanz zu erheblichen Anomalien führen (wie z. B. bei Säuren, Oximen in Benzol), ferner den Einfluss, welchen Konzentrationsänderungen im allgemeinen auf die Grösse der Molekulardepression ausüben u. s. w. Bei denjenigen Körpern, welche bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung sich als praktische Lösungsmittel wertvoll erwiesen, wurden die Bestimmungen über eine grössere Anzahl ausgedehnt.

Die befolgte Methode ist im wesentlichen die früher erörterte (Chem. Zeit. 7. Okt. 1888; diese Zeitschr. **2**, 964; **3**, 113 und 203). Ausser Eliminierung der bis dahin üblichen Rührvorrichtung und des Einwerfens von Krystallen während der Operation, habe ich jetzt bei allen untersuchten Lösungsmitteln auch die Anwendung eines Kühlbades ganz weggelassen, so dass das Depressimeter[1]) in der möglichst einfachen Form benutzt wurde.

Um das Thermometer für jede Temperatur benutzen zu können, habe ich im Laufe der Untersuchungen mehrere Vorrichtungen versucht, und bin zuletzt bei der in Figur 1 abgebildeten Modifikation stehengeblieben.

[1]) Zu beziehen von Dr. Geisslers Nachfolger, Franz Müller, Bonn, komplett zu 15 ℳ. Zur Vermeidung des längeren Namens „Apparat zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung", dürfte sich ein besonderer Name empfehlen.

Dieselbe ermöglicht, das Thermometer für eine beliebige Temperatur direkt bis auf einige Zehntelgrade richtig einzustellen. Dazu ist oben über der Kapillare ein birnförmiges Gefäss angeschmolzen, worin sich etwas überschüssiges Quecksilber befindet. Letzteres kann man nach Belieben in die Erweiterung b oder c bringen und folglich mit dem Quecksilberfaden der Kapillare vereinigen oder davon trennen. Sei der Schmelzpunkt des Lösungsmittels t^0, der Wert in Graden der Erweiterung $a = t'$ und der Punkt der Skala, worauf man das Thermometer einzustellen wünscht, $= t''$, so erwärme man das Thermometer in einem Bade von der Temperatur $t + t' + t''$ und klopfe das herausfliessende Quecksilber ab.

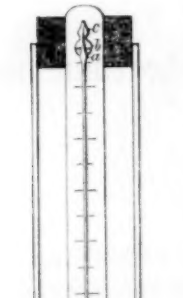


Fig. 1.

Die Ausführung einer Bestimmung ist nun folgende: Nachdem das Thermometer richtig eingestellt und der leere Apparat (Kölbchen + Thermometer) auf der Wage tariert worden ist, wird das Kölbchen mit soviel des geschmolzenen Lösungsmittels beschickt, dass nach Einsetzen des Thermometers, dessen Quecksilberbehälter ganz untergetaucht ist und noch etwa 1 bis 2 cm³ Raum übrigbleiben für die nachher zu lösende Substanz. Das Ganze wird zur Bestimmung des Gewichts der eingebrachten Substanz gewogen, und diese sodann mittelst einer sehr kleinen Flamme wieder zum völligen Schmelzen gebracht (bei leicht schmelzbaren Lösungsmitteln, wie Anethol, Diphenylmethan, durch die Wärme der Hand). Das Schmelzen finde unter wiederholtem Schütteln statt; erst wenn die Temperatur nicht mehr steigt, wird von neuem erwärmt, damit die Temperatur nicht höher wird als erforderlich und eine kaum sichtbare Minimalmenge zurückgelassener Kryställchen genüge, um zur rechten Zeit die Krystallbildung einzuleiten. Bei Substanzen, welche eine starke Überschmelzung zeigen, lasse man einzelne bis mehrere Kryställchen sichtbar in der Flüssigkeit schwebend zurück (Benzophenon, Thymol, Anethol, Azobenzol, Chloralalkoholat etc.). Fürchtet man, dass die Erhitzung etwas zu weit getrieben, so dass sich die einzelnen zurückgelassenen Kryställchen beim weiteren Schütteln auflösen würden, so lasse man den Apparat zunächst in Ruhe bis die Temperatur auf etwa $^1/_2{}^0$ bis 1^0 über den Gefrierpunkt herabgekommen ist. Das in den Glascylinder eingesenkte Depressimeter wird nun geschüttelt (um so kräftiger, je grösser die Neigung des Lösungsmittels, sich in grossen Krystallen abzuscheiden, z. B. Thymol, Benzo-

phenon) und je 2 bis 4 Schüttelungen abgewechselt mit einem Ruheintervall zur Beobachtung der Bewegung des Quecksilberfadens. Die Temperatur geht zunächst unter den wahren Gefrierpunkt herab um einen Betrag, der für verschiedene Lösungsmittel wechselt, sodann steigt dieselbe, anfangs langsam, später schneller, zuletzt wieder langsam bis zu einem Maximum. Man kann nun entweder dieses Maximum benutzen oder auch, sobald nach ein paar Schüttelungen keine sofortige Steigerung um einige Hundertstelgrade mehr eintritt, den Apparat hinstellen. Es tritt dann noch eine weitere Steigerung ein (einige $\frac{1}{100}$- bis $\frac{1}{10}$-Grade, je nach Art des Lösungsmittels), deren Maximum sich leicht mittelst Lupe oder, wie bei nachstehenden Versuchen geschah, mittelst eines kleinen, horizontal gestellten und vertikal bewegbaren Fernrohrs ablesen lässt. Bei dem in $\frac{1}{20}$-Grade geteilten Thermometer lassen sich 0·005° schätzen, bei einiger Übung sogar weniger[1]). Es ist erwünscht, bei jeder Versuchsreihe möglichst gleiche Bedingungen einzuhalten, das Schütteln in gleichförmiger Weise auszuführen und dabei eine möglichst konstante Differenz zwischen dem Überschmelzpunkte und dem Punkte, bis zu welchem das Schütteln fortgesetzt wird, und dem Gefrierpunkte zu erzielen. Nachdem man nun einige Male die Bestimmung des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels wiederholt hat (die erste Bestimmung ist öfters etwas abweichend und man lasse sie weiter unberücksichtigt), wird zum Einbringen der zu lösenden Substanz das Kölbchen geöffnet, indem man den Hals scharf über der Flamme erhitzt. Man lüftet das Thermometer und streicht das davon herabfliessende Lösungsmittel am Halse ab. Es gelingt dann leicht, die beiden Schliffflächen wieder genügend rein, sogar völlig trocken zu erhalten, ohne dass dieses einen nachweisbaren Einfluss auf den Gefrierpunkt ausübt. Für die Abwägung der Substanz benutzte ich ein ca. 1 cm weites Wägegläschen mit Fuss, dessen Stöpsel für Flüssigkeiten ersetzt wurde durch eine kleine Pipette, welche oben mit einer Kautschukkappe versehen ist und deren Kugel die Mündung des Gläschens nach oben genügend abschliesst (Fig. 2). Bei jedem Versuche notierte ich die schon erwähnten

[1]) Da der Maximalstand des Thermometers lange genug konstant bleibt, um die Abschätzung mit grosser Genauigkeit vorzunehmen, so dürfte eine feinere Teilung der Skala überflüssig sein. Wollte man mit unbewaffnetem Auge dieselbe Genauigkeit erzielen, so müsste man die Grade, welche jetzt $1^1/_2$ cm bis 2 cm lang sind, entsprechend grösser nehmen, was die Handlichkeit des Depressimeters sehr verringern würde. Die innere Weite der Kapillare darf ferner ein Minimum nicht überschreiten, weil sonst die Ausdehnung des Quecksilberfadens durch den grossen Widerstand stossweise vor sich geht, und infolgedessen muss auch das Quecksilberreservoir dann 2 bis 3 mal grösser genommen werden, was ebenfalls seine Nachteile mit sich bringt.

drei Punkte, Überschmelzungspunkt, Punkt, bis zu welchem das Schütteln fortgesetzt wird, und Maximalsteigerung beim Hinstellen. Hierdurch hat man eine gute Kontrolle für den gleichmässigen Verlauf der einzelnen Bestimmungen. Findet dann eine abnorm starke oder geringe Überschmelzung statt im Vergleich zu der im Anfang als Norm angenommenen, so wird der Versuch wiederholt, indem man beim Aufschmelzen etwas mehr oder weniger Kryställchen in der Flüssigkeit zurücklässt. — Bestimmungen mit Lösungen von einer Konzentration, kleiner als 0·2° Depression entsprechend, wurden nicht vorgenommen, weil die Minimalversuchsfehler das Resultat zu sehr beeinflussen; auch mehrere Bestimmungen zwischen 0·2° und 1° Depression können noch für einen Versuchsfehler von $\pm$ 0·005° eine Maximaldifferenz von 5 bis 6 Prozent veranlassen, so dass immer mehrere Bestimmungen mit grösseren Konzentrationen (0·5° bis mehrere Grade) vorgenommen wurden. Der Einfluss eines Versuchsfehlers von $\pm$ 0·005° bis $\pm$ 0·01° lässt sich dann auf 1 bis 2 Prozent herabdrücken.

Fig. 2.

Die Mehrzahl der verwendeten Präparate wurden mir freundlichst von Herrn Prof. van't Hoff zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle gern meinen Dank abstatten möchte. Dieselben waren in möglichster Reinheit bezogen von Dr. König (Leipzig) und Kahlbaum (Berlin). Für Stearinsäure und Stearin benutzte ich jedoch nicht die reinen Körper, sondern, um den praktischen Erfordernissen zu genügen, die gewöhnlichen, übrigens sehr schönen Handelspräparate (Dr. König, Leipzig).

Die Resultate sind in nachfolgenden Tabellen und graphischen Darstellungen niedergelegt. In den letzteren bilden die Grammmolekeln die Abscissen, die Molekulardepressionen die Ordinaten. Diese sind durch einfache Gerade verbunden, weil die Notwendigkeit zur Annahme einer Kurve (mit Ausnahme von Aldoxim in Diphenylmethan) sich niemals mit Sicherheit ergab.

Gr. gelöste Substanz	Proz.-Gehalt	Milligr.-Molekel p. Kilo	Depression in Celsiusgraden	Molek.-Depression (p.Gr.-Mol. in 100 Gr. Gemisch)
Diphenyl *Sm. 70·2°*				
10·779[1])	Tetrachlorkohlenstoff			82·5
0·3279	2·955	193	1·58	82
0·3345	5·79	379	3·115	82·2
0·2591	7·88	515	4·22	81·9
Anisol				
0·1210	1·025	94·9	0·78	82·1
Phenylpropionsäure				
0·2963	2·448	16·3	0·75	46

[1]) Die fettgedruckten Zahlen vor dem Namen der gelösten Substanzen sind die zu dem Versuch benutzten Mengen des Lösungsmittels in Gr.

Gr. gelöste Substanz	Proz.-Gehalt	Milligr.-Molekel p. Kilo	Depression in Celsiusgraden	Molek.-Depression (p.Gr.-Mol. in 100 Gr. Gemisch)
Diphenylmethan *Sm. 25·6°*				
7·74	**Naphtalin**			**67**
0·100	1·276	100	0·67	67·2
0·100	2·52	196	1·32	67·1
0·200	4·91	383	2·63	68·5
0·300	8·29	648	4·44	68·6
0·400	12·44	972	6·76	69·6
7·644	**Phenäthol**			**65**
0·0995	1·285	105	0·685	65
0·1220	2·816	230·8	1·495	64·7
0·1994	5·22	428	2·782	65
0·2991	8·61	706	4·638	65·7
Diphenylmethan *Sm. 26·3°*				
12·458	**Eugenol**			**64**
0·1239	0·985	60	0·373	62·8
0·2510	2·921	178	1·053	59·1
0·2601	4·85	296	1·68	56·8
11·99	**Phenol**			**62**
0·1412	1·164	124	0·73	59
0·1783	2·596	276	1·565	56·7
0·3388	5·205	554	2·88	52
0·2622	7·13	759	3·71	48·9
12·136	**Aldoxim**			
0·0491	0·403	68·3	0·32	46·8
0·0734	1·0	169	0·685	40·4
0·1052	1·841	312	1·1	35·3
0·1877	3·31	561	1·765	31·4
0·2983	5·554	941	2·665	28·3
0·4781	9·0	1525	3·9	25·5
12·405	**Zimmtsäure**			**32**
0·0482	0·387	26·1	0·078	29·9
0·0513	0·835	56·4	0·158	28
0·0889	1·535	103·7	0·29	25·9
11·743	**Naphtalin**			**66**
0·3225	2·673	209	1·39	66·5
0·3134	5·137	401	2·69	67·1
Phenol *Sm. 36·5°*				
11·8155	**Japankampher**			**75**
0·1229	1·03	66·9	0·535	76·4
0·1371	2·104	137	1·08	79·2
0·1350	3·187	207	1·66	80·2
0·2110	4·833	314	2·605	83
0·1345	5·85	380	3·285	86·4
12·2932	**Benzophenon**			**75**
0·3657	2·89	159	1·26	79·3
0·2696	4·91	269	2·19	81·4
0·3474	7·40	407	3·48	85·7
0·4566	10·48	576	5·205	90·4

Gr. gelöste Substanz	Proz.-Gehalt	Milligr.-Molekel p. Kilo	Depression in Celsiusgraden	Molek.-Depression (p.Gr.-Mol. in 100 Gr. Gemisch)
11·7127	**Menthol**			**74**
0·2499	2·09	134	1·01	75·4
0·3233	4·665	299	2·31	77·2
0·4786	8·24	528	4·235	80·2
12·6739	**Azobenzol**			**73·5**
0·2328	1·804	99·1	0·735	74·2
0·3076	4·09	225	1·68	74·7
0·4704	7·39	406	3·035	74·7
0·1978	8·71	478	3·61	75·4
11·6750	**Methylanilin**			**73·5**
0·1995	1·68	157	1·186	75·5
0·2388	3·62	338	2·642	78·1
0·3112	6·032	564	4·56	80·9
11·5481	**β-Naphtylamin**			**73**
0·2015	1·715	120	0·91	75·8
0·3694	4·71	329	2·565	77·7
0·4325	8·0	560	4·535	81·0
12·5441	**Acetanilid**			**73**
0·1721	1·353	100	0·75	74·8
0·1975	2·862	212	1·66	78·3
0·2783	4·91	363	3·08	82
0·2710	6·825	506	4·33	85·6
12·5524	**Acetoxim**			**72**
0·1478	1·164	1·60	1·17	73·1
0·3319	3·68	504	3·70	73·4
0·2693	5·63	771	5·775	74·8
11·8955	**Thymol**			**75**
0·3788	3·085	206	1·55	75·2
0·1153	3·99	266	2·00	75·2
0·2695	6·032	402	3·015	75
0·4510	9·265	618	4·697	75·8
12·5883	**Chavicol**			**73**
0·1014	0·799	59·6	0·44	73·8
0·1311	1·813	135	1·01	74·6
0·2731	3·86	288	2·15	74·5
13·0141	***o*-Oxymethylchavicol**[1]			**72**
0·100	0·762	46·5	0·34	73·1

[1]) Ein von der Firma Schimmel & Co. aus getrockneten Betelblättern dargestelltes und unter dem Namen „Betelphenol" beschriebenes Phenol. (Bertram und Gildemeister, Journ. f. p. Ch. **39**, 349). Da, wie der genannten Firma bekannt war, schon früher von mir ein anderes Betelphenol beschrieben worden ist, welches ich in Java aus frischen Betelblättern (Chavica Betle Miq.) darstellte, so scheint mir der allgemeine Name „Betelphenol" für das Schimmelsche Phenol weniger glücklich gewählt, um so mehr als nicht dieses, sondern das von mir beschriebene Phenol (chavicol) den charakteristischen Betelgeruch besitzt. (Vergl. Haaxmans Tydschr. v. Pharm. Apr. 1887, Ann. du Jard. bot. de Buitenzorg **7**, 224. Chem.-Zeit. v. 7. Okt. 1888.) Da nun das Schimmelsche Phenol seiner Konstitution nach *o*-Oxymethylchavicol ist, so ist dasselbe hier unter diesem Namen angeführt.

Gr. gelöste Substanz	Proz.-Gehalt	Milligr.-Molekel p. Kilo	Depression in Celsiusgraden	Molek.-Depression (p.Gr.-Mol. in 100 Gr. Gemisch)
0·1377	1·794	109	0·80	73·1
0·2450	3·58	218	1·65	75·5
0·2913	5·605	342	2·64	77·3
0·3004	7·58	462	3·69	79·4
12·00		*p*-Kresol		69
0·051	0·423	39·2	0·27	68·9
0·1881	1·954	181	1·24	68·5
0·2660	4·04	374	2·57	68·7
0·3777	6·852	634	4·44	69·9
12·5545		*β*-Naphtol		70
0·1054	0·843	58·5	0·41	70·1
0·2775	2·96	206	1·47	71·5
0·3184	5·29	367	2·66	72·4
0·3581	7·78	540	3·95	73·1
12·401		*p*-Monobromphenol		67
0·5933	4·57	264	1·84	69·7
0·2911	6·66	385	2·74	71·2
0·8311	12·15	702	5·235	74·6
11·5589		Tetrachlorkohlenstoff		69·5
0·2440	2·067	134	0·935	69·7
0·5167	6·175	401	2·82	70·3
0·3162	8·53	554	3·89	70·2
0·3472	10·97	712	5·03	70·7
12·8305		Diphenylmethan		71·5
0·2020	1·55	92·3	0·66	71·5
0·4236	4·65	277	1·97	71·2
0·5386	8·31	495	3·56	71·9
8·7659		Naphtalin		73
0·100	1·129	88·2	0·64	72·7
0·100	2·23	174	1·285	73·8
0·200	4·37	341	2·525	74
0·400	8·37	654	4·825	73·8
11·2444		Phenäthol		69
0·0906	0·8	65·5	0·46	70·2
0·1773	2·327	191	1·33	69·6
0·2123	4·095	336	2·36	70·3
0·2584	6·164	505	3·595	71·2
8·6841		Anethol		71
0·0969	1·103	74·6	0·534	71·6
0·1652	2·93	200	1·40	70·7
0·3840	6·926	468	3·35	71·7
0·2998	9·82	663	4·975	72·3
12·6108		Safrol		70
0·2565	1·993	123	0·85	69·1
0·3083	4·286	264	1·85	70
0·8686	10·21	630	4·39	69·7
0·2173	11·57	714	5·05	70·7
12·7502		Äthylchavicol		71
0·2392	1·84	113	0·805	70·9
0·2361	3·593	221	1·59	71·9
11·83		Äthyleugenol		73
0·1812	1·51	78·6	0·60	76·3
0·3042	3·942	205	1·62	78·8
0·1838	5·354	279	2·28	81·8
0·2071	6·897	359	3·02	84·1
0·2162	8·455	441	3·83	86·9
0·3623	10·952	570	5·12	90
12·6931		Phtalsäureanhydrid		68
0·3628	2·86	193	1·385	71·2
0·1390	3·91	264	1·90	72
0·1323	4·893	331	2·45	74·1
0·1550	6·015	406	3·06	75·3
0·1721	7·23	489	3·74	76·5
7·9165		Benzoësäure		68
0·0993	1·24	102	0·685	67·4
0·1490	3·04	249	1·66	66·3
0·1742	5·05	414	2·73	66·0
9·1145		Zimmtsäure		69
0·6705	6·85	463	3·18	68·7
0·2075	8·79	593	4·065	68·5
8·2669		Phenylpropionsäure		70
0·1676	1·987	132	0·924	70·0
0·1887	4·114	276	1·903	69·0
0·4046	8·428	562	3·876	68·9
0·538	13·58	905	6·25	69·0
		Phenol *Sm. 39·6°*		
11·554		Azobenzol		74·5
0·1628	1·389	76·3	0·67	74·7
0·1565	2·688	148	1·10	74·5
0·3034	5·112	281	2·10	74·7
0·2790	7·32	402	3·00	74·6
0·2341	9·02	496	3·70	74·5
11·633		Tetrachlorkohlenstoff		71
0·1685	1·414	91·8	0·653	71·1
0·2597	3·55	230	1·614	70·0
0·2723	5·68	369	2·612	70·8
0·3067	7·967	517	3·665	70·8
11·773		Benzoësäure		70
0·1766	1·477	121	0·83	68·6
0·2303	3·339	274	1·835	67·1
0·2700	5·434	445	2·91	65·3
12·074		Phenylpropionsäure		70·5
0·1802	1·471	98·1	0·695	70·9
0·2383	3·35	223	1·58	70·8

Gr. gelöste Substanz	Proz.-Gehalt	Milligr.-Molekel p. Kilo	Depression in Celsiusgraden	Molek.-Depression (p.Gr.-Mol. in 100 Gr. Gemisch)
0·2781	5·455	364	2·568	70·7
0·2945	7·586	506	3·577	70·7
12·8916		*p*-Toluidin		73
0·3341	2·51	234·6	1·855	78·6
0·2040	4·01	374·5	3·12	83·3
0·3003	6·11	571	4·95	88·6
12·266		Eugenol		74
0·2371	1·896	115·6	0·875	75·7
0·4767	5·5	335	2·64	78·1
0·5324	9·22	561	4·58	81·6
11·86		Wasser		70
0·107	0·894	497	3·357	67·5
0·0507	1·312	729	4·815	66·7
		***p*-Monobromphenol** *Sm. 63°*		
20·2625		Methylanilin		107
0·1998	1·006	94	1·03	109·6
0·2440	2·208	206	2·325	112·7
0·1651	3·006	281	3·24	115
		***p*-Kresol** *Sm. 35·9°*		
8·0887		Benzophenon		75
0·1741	2·17	119	0·915	76 7
0·2514	4·998	275	2·29	83·3
0·4368	9·63	529	4·745	89·7
0·2638	12·22	671	6·255	93·2
7·8925		Methylanilin		74
0·4539	5·43	503	4·11	82
0·1469	7·073	655	5·445	83·1
0·1967	8·18	850	7·39	87
9·3153		Anethol		74
0·1489	1·575	106	0·79	74·2
0·2876	2·995	202	1·495	73·9
0·5452	5·53	373	2·75	73·7
0·9882	9·59	648	4·845	74·7
8·6157		Phenylpropionsäure		72
0·2249	2·54	169	1·23	72·6
0·4050	6·81	454	3·19	70·2
0·1701	8·5	562	4·01	70·8
0·1819	10·23	682	4·82	70·7
		Thymol *Sm. 48·2°*		
11·12		Azobenzol		79
0·2395	2·109	116	0·915	78·9
0·4458	5·805	319	2·495	78·2
		Tetrachlorkohlenstoff		
0·5220	4·234	295	2·18	79·3

Gr. gelöste Substanz	Proz.-Gehalt	Milligr.-Molekel p. Kilo	Depression in Celsiusgraden	Molek.-Depression (p.Gr.Mol.-in 100 Gr. Gemisch)
7·244		Naphtalin		82·5
0·100	1·354	106	0·88	83·3
0·100	2·69	210	1·74	82·8
0·100	3·977	311	2·57	82·8
0·200	6·457	505	4·23	83·8
0·400	11·05	863	7·27	84·1
		Äthal *Sm. 46·9°*		
9·0254		Diphenylmethan		60
0·2168	2·40	143	0·85	59·5
0·2464	5·00	297	1·74	58·6
		Benzoësäure		
0·2496	2·62	215	1·29	60·0
9·18		Tetrachlorkohlenstoff		61
0·2165	2·30	150	0·92	61·5
0·2484	4·82	313	1·92	61·3
0·2331	7·06	459	2·83	61·6
8·76		Amylphenol		62·5
0·1733	1·94	118	0·74	62·6
0·2313	4·415	269	1·67	62·0
0·2652	7·10	433	2·65	61·2
8·5074		Aldoxim		60
0·0689	0·803	136	0·80	58·9
0·0706	1·613	273	1·55	56·7
0·0829	2·55	432	2·413	55·9
0·0774	3·404	577	3·14	54·4
		Chloralalkoholat *Sm. 46·2°*		
16·4609		Phenäthol		80
0·1239	0·735	60·2	0·477	79·2
0·1885	1·862	152	1·197	78·8
0·2161	3·111	255	1·997	78·3
0·3130	4·864	399	3·062	76·8
16·02		Phenylpropionsäure		74
0·1449	0·897	59·8	0·444	74·3
0·2207	2·231	149	1·11	74·7
0·3279	4·15	277	2·116	76·5
0·3767	6·263	418	3·21	76·9
		Anethol *Sm. 20·1°*		
11·52		Methylanilin		62
0·2080	1·04	166	1·774	62·6
0·1574	1·862	287	3·074	64
0·1568	2·633	405	4·336	65
0·1607	3·37	523	5·596	64·4
0·1519	4·115	632	6·76	65·1
7·98		Benzol		61
0·1024	1·267	163	100	61·5

Gr. gelöste Substanz	Proz.-Gehalt	Milligr.-Molekel p. Kilo	Depression in Celsiusgraden	Molek.-Depression (p.Gr.-Mol. in 100 Gr. Gemisch)
0·1263	2·787	358	2·165	60·6
0·1973	5·07	651	3·99	61·3
12·8738		Thymol		61
0·1944	1·498	99·9	0·62	62
0·1429	2·557	171	1·09	64
0·2596	4·442	296	1·89	63·8
0·3871	7·104	474	3·19	67·4
0·2887	9·0	600	4·115	68·6
7·18		Benzophenon		62
0·100	1·374	81	0·47	62·4
0·100	2·71	199	0·94	63·1
0·200	5·28	290	1·90	65·5
0·400	10·0	550	3·74	67·9
11·8202		Phenylpropionsäure		36
0·2022	1·682	112	0·41	36·6
0·3242	2·67	178	0·67	37·8
0·8652	9·14	609	2·33	38·2
0·8733	14·86	991	3·97	40

Benzophenon *Sm. 48·1°*

11·506		Diphenylmethan		98
0·2428	2·067	123	1·21	98·4
0·1759	3·511	209	2·09	100
0·0972	4·29	255	2·525	98·9
12·4235		Thymol		94
0·2239	1·771	118	1·125	95·3
0·2752	3·862	258	2·49	96·7
0·1236	4·773	318	3·10	97·4
0·0652	5·246	350	3·425	98
12·104		Phenylpropionsäure		87
0·1893	1·54	102·6	0·88	85·8
0·2527	3·523	235	1·93	82·1
0·2871	5·681	379	3·02	79·6
0·3539	8·21	547	4·32	78·9
12·39		Aldoxim		82
0·0410	0·33	55·9	0·45	80·5
0·0423	0·668	113·2	0·884	78·1
0·0442	1·019	173	1·32	76·5
0·0634	1·518	257	1·95	75·9
0·0686	2·052	348	2·55	73·4
0·0665	2·563	434	3·04	70
0·0685	3·086	523	3·595	68·8

Phenylpropionsäure *Sm. 48·5°*

8·1319		Tetrachlorkohlenstoff		84
0·1402	1·692	110	0·920	83·7
0·2429	4·5	297	2·46	84·2
0·3922	8·704	572	4·747	83·0
0·3847	12·48	810	6·788	83·8

Gr. gelöste Substanz	Proz.-Gehalt	Milligr.-Molekel p. Kilo	Depression in Celsiusgraden	Molek.-Depression (p.Gr.-Mol. in 100 Gr. Gemisch)
7·6297		Anethol		89
0·0849	1·10	75·7	0·665	87·9
0·1316	2·758	186	1·66	89·5
0·1710	4·833	327	2·90	88·8
0·4092	9·455	639	5·66	88·6
0·2995	12·57	849	7·56	89
8·2135		β-Naphtol		87
0·1070	1·286	89·7	0·785	87·4
0·1325	2·833	197	1·73	87·9
0·2533	5·66	393	3·485	88·6
0·2262	8·049	559	5·0	89·4
0·1910	9·98	693	6·23	89·9
12·177		Naphtalin		88
0·100	0·814	63·5	0·56	88·1
0·100	1·616	126	1·11	87·9
0·200	3·180	248	2·175	87·6
0·300	5·436	425	3·71	87·4

Caprinsäure *Sm. 27°*

9·365		Diphenylmethan		47
0·2706	2·81	167	0·78	46·7
0·3847	6·54	389	1·79	46

Stearinsäure *Sm. 53°*

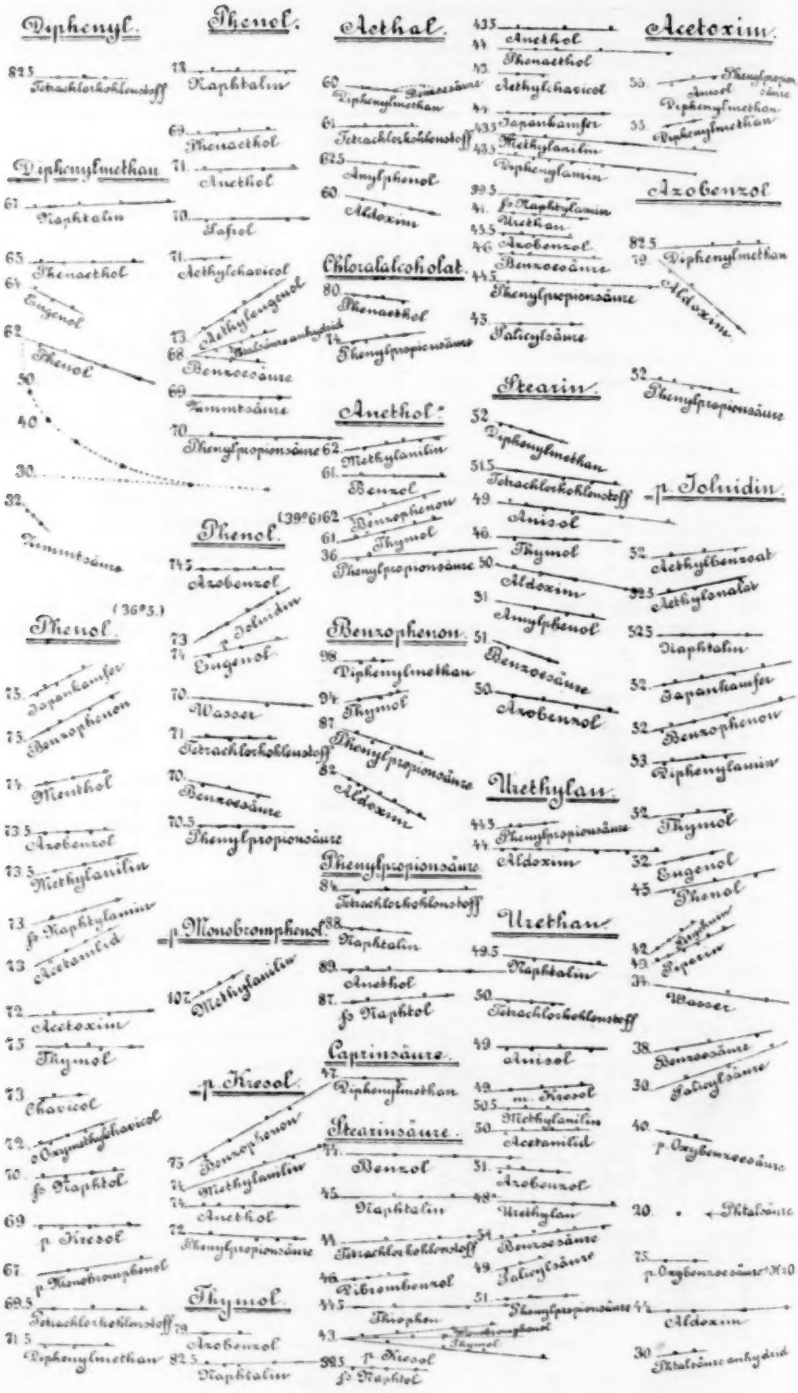
7·7898		Benzol		44
0·2303	2·87	368	1·62	44
0·2495	5·802	744	3·24	43·6
0·2532	8·6	1104	4·745	43
7·0143		Naphtalin		45
0·3387	4·606	360	1·61	45·4
0·1808	6·896	539	2·40	44·5
0·2006	9·31	727	3·25	44·7
0·3055	12·76	1000	4·445	44·6
7·3567		Tetrachlorkohlenstoff		44
0·3554	4·61	300	1·369	45·6
0·4332	9·694	631	2·912	46·1
0·2920	12·81	834	3·888	46·6
0·3917	16·68	959	5·14	47·3
7·898		Dibrombenzol		46
0·1582	1·964	83	0·39	46·8
0·1729	4·023	171	0·80	46·9
0·1610	5·912	251	1·185	47·3
0·1184	7·175	304	1·44	47·4
0·2780	10·11	429	2·047	47·7
6·9		Phenäthol		44
0·0904	1·293	106	0·465	43·9
0·1154	2·896	237	1·04	43·8
0·1435	4·82	397	1·73	43·8

Gr. gelöste Substanz	Proz.-Gehalt	Milligr.-Molekel p. Kilo	Depression in Celsiusgraden	Molek.-Depression (p.Gr.-Mol. in 100 Gr. Gemisch)
0·2732	8·275	678	2·95	43·4
0·5137	14·14	1159	4·965	42·8
0·5064	19·22	1575	6·69	42·4
0·5217	23·88	1957	8·19	41·7
7·2263	**Thiophen**			44·5
0·2847	3·79	451	2·022	44·8
0·2605	7·01	834	3·68	44·1
0·177	9·088	1082	4·84	44·7
6·8128	***p*-Monobromphenol**			43
0·2102	2·993	173	0·75	43·4
0·2882	6·817	394	1·755	44·5
0·5211	13·02	752	3·47	46·1
0·4052	17·29	1000	4·74	47·4
7·7422	**Thymol**			43
0·2799	3·463	231	1·00	43·3
0·3330	7·31	487	2·12	43·5
0·3885	11·43	762	3·32	43·6
0·6359	17·42	1160	5·10	44
7·1022	***p*-Kresol**			43
0·2498	3·4	315	1·30	41·3
0·3520	7·32	678	2·70	39·9
0·3109	10·4	963	3·73	38·7
0·2635	14·65	1356	4·94	36·4
0·4971	19·46	1800	6·32	35·1
7·0131	**Anethol**			43·5
0·1759	2·447	165	0·72	43·5
0·3010	6·368	430	1·86	43·5
0·4220	11·36	768	3·335	43·5
7·0199	**Äthylchavicol**			43
0·1794	2·492	154	0·652	42·5
0·1947	5·006	309	1·312	42·1
6·9688	**Japankampher**			44
0·1069	1·511	100	0·44	44·1
0·1742	3·877	255	1·10	43·1
0·2586	7·187	473	2·05	43·5
0·3360	11·14	733	3·21	43·8
7·352	**Methylanilin**			43·5
0·1075	1·441	133	0·582	43·6
0·0513	2·11	195	0·852	43·5
0·2591	3·404	315	1·348	42·7
0·4748	9·676	840	3·415	40·6
0·491	14·3	1324	5·14	38·8
7·172	**β-Naphtol**			39·5
0·1245	1·705	118	0·465	39·3
0·1075	3·133	218	0·850	39·1
0·1174	4·646	323	1·240	38·4
0·2166	7·31	508	1·955	38·4
7·059	**β-Naphtylamin**			39·5
0·1698	2·349	163	0·635	39
0·1301	4·075	283	1·095	38·7
0·2046	6·65	463	1·764	38·1
7·513	**Urethan**			41
0·0801	1·055	115	0·48	40·2
0·0923	2·242	247	1·07	40·0
0·2300	5·084	571	2·21	38·7
0·8511	14·29	1605	5·44	33·9
0·4940	18·87	2120	6·79	32·0
6·9372	**Diphenylamin**			43·5
0·1637	2·305	136	0·59	43·3
0·1287	4·044	239	1·01	42·2
0·1350	5·803	343	1·43	41·6
0·2073	8·382	496	2·02	40·7
0·3065	11·94	706	2·81	39·8
0·3737	15·93	943	3·65	38·7
0·6306	21·9	1296	4·78	37·0
6·9845	**Azobenzol**			45·5
0·0497	0·7066	38·8	0·175	45·3
0·1452	2·714	149	0·683	45·8
0·1020	3·585	224	1·005	44·9
0·3384	7·37	458	2·06	44·8
7·002	**Benzoësäure**			46
0·0381	0·541	44·4	0·205	46·2
0·0692	1·496	122	0·574	46·3
0·097	2·835	232	1·075	46·3
0·1171	4·401	361	1·645	45·5
0·2668	7·774	637	2·875	45·1
7·318	**Phenylpropionsäure**			44·5
0·1215	1·633	109	0·475	43·7
0·1746	3·89	259	1·15	44·2
0·4863	9·66	644	2·81	43·8
0·5275	15·18	1012	4·355	43·1
0·4742	19·6	1307	5·60	42·8
6·883	**Salicylsäure**			45
0·1789	2·533	184	0·83	45·2
0·3252	6·82	495	2·25	45·4
	Stearin *Sm. 55·6°*			
9·823	**Diphenylmethan**			52
0·0732	0·738	43·9	0·227	51·7
0·1372	2·098	125	0·628	50·3
0·1876	3·894	232	1·12	48·7
0·3392	7·372	416	1·908	46
9·28	**Tetrachlorkohlenstoff**			51·5
0·2337	2·456	159	0·80	50·2
0·4404	6·772	440	2·12	48·2

Gr. gelöste Substanz	Proz.-Gehalt	Milligr.-Molekel p. Kilo	Depression in Celsiusgraden	Molek.-Depression (p.Gr.-Mol. in 100 Gr. Gemisch)
0·3242	9·71	631	3·00	47·6
0·2773	12·09	785	3·68	46·9
9·30		Anisol		49
0·0946	1·007	93·2	0·455	48·8
0·1073	2·124	197	0·93	47·3
0·1311	3·457	320	1·504	46·9
0·1866	5·291	490	2·216	45·2
0·3764	8·79	814	3·60	44·2
0·4078	12·3	1139	4·936	43·3
9·828		Thymol		46
0·2319	2·305	154	0·70	45·6
0·5016	6·945	463	2·082	45
0·6383	12·25	817	3·65	44·7
9·086		Amylphenol		51
0·4294	4·51	275	1·345	48·9
0·3279	7·7	470	2·215	47·1
0·2929	10·36	632	2·913	46·1
8·858		Aldoxim		50
0·0709	0·794	135	0·655	48·7
0·0925	1·81	307	1·425	46·5
0·1224	3·126	530	2·345	44·2
0·1828	5·024	852	3·575	42
0·2635	7·634	1293	5·19	40·1
10·15		Benzoësäure		51
0·1940	1·78	146	0·712	48·8
0·2776	4·44	364	1·64	45·1
9·98		Azobenzol		50
0·2163	2·122	117	0·572	49·1
0·3593	5·453	300	1·432	47·8
0·5612	10·23	562	2·577	45·8
0·4520	13·73	754	3·407	44·4
		Urethylan *Sm. 50°*		
13·9021		Phenylpropionsäure		44·5
0·2588	1·827	122	0·55	45·1
0·1192	2·647	176	0·80	45·3
0·3725	5·12	341	1·60	46·9
12·9543		Aldoxim		44
0·0491	0·377	64	0·28	43·8
0·0753	0·951	161	0·71	44·1
0·1130	1·80	305	1·35	44·2
0·1259	2·727	462	2·03	44
0·1683	3·943	668	2·90	43·4
0·1574	5·05	858	3·735	43·6
0·2720	6·54	1108	4·87	43·9
		Urethan *Sm. 48·7°*		
8·0684		Naphtalin		49·5
0·2662	3·194	249	1·24	48·9
0·4789	8·454	660	3·16	47·8

Gr. gelöste Substanz	Proz.-Gehalt	Milligr.-Molekel p. Kilo	Depression in Celsiusgraden	Molek.-Depression (p.Gr Mol.-in 100 Gr. Gemisch)
12·353		Tetrachlorkohlenstoff		50
0·1919	1·53	99·3	0·49	49·4
0·2623	3·547	230	1·135	49·3
0·3045	5·79	376	1·835	48·8
11·843		Anisol		49
0·0956	0·801	74·1	0·36	48·6
0·2073	2·485	230	1·125	48·9
0·2488	4·452	412	2·035	49·4
0·2932	6·66	617	2·995	48·6
7·7378		*m*-Kresol		49
0·0823	1·052	97·4	0·480	49·5
0·1728	3·19	295	1·48	50·1
0·1275	4·71	436	2·207	50·6
0·1203	6·103	565	2·919	51·6
8·6433		Methylanilin		50·5
0·0513	0·592	54·8	0·276	50·4
0·1077	1·806	167	0·850	50·8
0·1619	3·579	331	1·686	50·8
0·2213	5·892	546	2·746	50·3
11·572		Azobenzol		51
0·0526	0·453	29·9	0·15	50
0·1323	1·573	86·4	0·45	52·1
0·2147	3·34	184	0·945	51·5
0·2755	5·51	303	1·53	50·5
0·2430	7·35	404	2·02	50
11·9073		Urethylan		48
0·2375	1·955	261	1·25	47·9
0·2700	4·08	545	2·56	47
0·2372	5·88	784	3·69	47·1
8·1413		Acetanilid		50
0·0923	1·121	83	0·408	49·1
0·1187	2·526	187	0·949	50·7
0·2370	5·216	386	1·95	50·4
0·2244	7·629	565	2·864	50·5
11·6742		Benzoësäure		51
0·086	0·7228	59·2	0·305	51·5
0·1377	1·88	154	0·795	51·6
0·1571	3·16	259	1·365	52·7
0·2395	5·045	414	2·205	53·3
0·1759	6·385	523	2·805	53·8
0·3136	8·69	712	3·905	54·8
11·2545		Salicylsäure		49
0·1232	0·995	72·1	0·355	49·2
0·1657	2·33	169	0·89	52·5
0·1766	3·66	265	1·423	53·6
11·7066		Phenylpropionsäure		51
0·1524	1·28	85·3	0·44	51·5
0·2897	3·64	243	1·27	52·3
0·4687	7·22	481	2·54	52·8

Gr. gelöste Substanz	Proz.-Gehalt	Milligr.-Molekel p. Kilo	Depression in Celsiusgraden	Molek.-Depression (p.Gr.-Mol. in 100 Gr. Gemisch)
Acetoxim *Sm. 59·4°*				
10·0934	Diphenylmethan			
0·2066	1·828	109	0·59	54·2
	Anisol			
0·1708	1·489	138	0·794	57·3
	Phenylpropionsäure			
0·2576	2·196	146	0·835	57
10·4182	Diphenylmethan			55
0·1814	1·711	102	0·575	56·4
0·3023	4·44	264	1·525	57·8
Azobenzol *Sm. 69·1°*				
11·19	Diphenylmethan			82·5
0·3212	2·79	166	1·38	83
0·4760	6·65	396	3·335	84
0·3154	9·044	538	4·535	84·2
0·3083	11·27	671	5·68	84·6
12·596	Aldoxim			79
0·0440	0·3374	57·2	0·435	76
0·1149	1·208	205	1·45	70·8
0·1648	2·43	412	2·58	62·6
0·1103	3·232	548	3·185	58·1
12·553	Phenylpropionsäure			52
0·1148	0·9062	60·4	0·31	51·3
0·1703	2·221	148	0·75	50·6
0·2393	4·01	267	1·32	49·4
0·2648	5·915	394	1·925	48·8
0·2967	7·96	531	2·575	48·5
***p*-Toluidin** *Sm. 42·5°*				
11·25	Äthylbenzoat			52
0·2509	2·181	145	0·76	52·3
0·3793	5·304	354	1·903	53·8
0·4204	8·541	569	3·115	54·7
11·567	Äthyloxalat			52·5
0·1948	1·656	113·5	0·61	53·7
0·2732	3·889	266	1·495	56·1
0·6056	8·493	582	3·46	59·5
11·501	Thymol			52
0·3559	3·002	200	1·048	52·4
0·2302	4·85	323	1·73	53·6
0·3318	7·39	493	2·703	54·8
11·6024	Eugenol			52
0·1353	1·153	70·3	0·367	52·2
0·2412	3·143	192	1·027	53·6
0·4381	6·56	400	2·26	56·5
11·4368	Phenol			45
0·1874	1·612	172	0·79	46·1
0·2733	3·87	412	2·03	49·3
0·3265	6·44	685	3·52	51·4
11·45	Strychnin			42
0·2599	2·22	64·1	0·278	43·4
0·3056	4·71	136	0·638	46·8
0·2952	7·0	202	1·005	49·7
0·3625	9·55	276	1·457	52·8
11·489	Piperin			49
0·1383	1·19	41·8	0·21	50·3
0·2837	3·513	123	0·643	52·1
0·3713	6·407	225	1·235	54·9
0·2837	8·503	298	1·692	56·7
0·3179	10·75	377	2·235	59·3
0·4579	13·79	484	3·00	62
11·353	Wasser			34
0·051	0·449	249·6	8·80	32
0·053	0·912	502	1·525	30·1
0·077	1·576	876	2·42	27·6
8·891	Benzoësäure			38
0·2058	2·262	185	0·73	39·3
0·2470	4·846	397	1·68	42·3
0·3615	8·373	687	3·04	44·5
11·788	Salicylsäure			30
0·3507	2·88	206	0·71	34
0·4825	6·6	478	1·83	38·2
0·5862	10·75	780	3·45	44·2
11·636	*p*-Oxybenzoësäure			40
0·1457	1·237	89·7	0·353	39·4
0·2535	3·317	240	0·91	37·9
11·43	Phtalsäure			20
0·3401	2·88	173	0·35	20·2
11·5365	Phtalsäureanhydrid			38
0·2880	2·436	147	0·575	39·2
0·2125	4·164	251	1·011	40·3
11·246	Aldoxim			44
0·0568	0·5034	85·3	0·375	44
0·1162	1·515	257	1·135	44·2
0·2338	3·492	592	2·62	44·3
0·2108	5·206	882	3·89	44·1
11·53	*p*-Oxybenzoësäure + H_2O			75
0·2063	1·75	112	0·855	75·3
0·3263	4·41	283	2·16	75·6


Diphenyl.
82.5 Tetrachlorkohlenstoff
Diphenylmethan
67 Naphtalin
65 Phenaethol
64 Eugenol
62 Phenol
50
40
30
32 Zimmtsäure
Phenol. (36°5.)
75 Japankamfer
75 Benzophenon
74 Menthol
73.5 Azobenzol
73.5 Methylanilin
73 fs Naphtylamin
73 Acetanilid
72 Acetoxim
75 Thymol
73 Chavicol
72 o Oxymethylchavicol
70 fs Naphtol
69 p. Kresol
67 p. Monobromphenol
69.5 Tetrachlorkohlenstoff
71.5 Diphenylmethan
Phenol.
73 Naphtalin
69 Phenaethol
71 Anethol
70 Safrol
71 Aethylchavicol
73 Aethylengenol
68 Phtalsäureanhydrid
Benzoesäure
69 Zimmtsäure
70 Phenylpropionsäure
Phenol. (39°6)
74.5 Azobenzol
73 p. Toluidin
74 Eugenol
70 Wasser
71 Tetrachlorkohlenstoff
70 Benzoesäure
70.5 Phenylpropionsäure
p. Monobromphenol
107 Methylanilin
p. Kresol
75 Benzophenon
74 Methylanilin
74 Anethol
72 Phenylpropionsäure
Thymol
79 Azobenzol
82.5 Naphtalin
Aethal.
60 Benzoesäure
Diphenylmethan
61 Tetrachlorkohlenstoff
62.5 Amylphenol
60 Aldoxim
Chloralalcoholat.
80 Phenaethol
74 Phenylpropionsäure
Anethol.
62 Methylanilin
61 Benzol
62 Benzophenon
61 Thymol
36 Phenylpropionsäure
Benzophenon.
98 Diphenylmethan
94 Thymol
87 Phenylpropionsäure
82 Aldoxim
Phenylpropionsäure
84 Tetrachlorkohlenstoff
88 Naphtalin
89 Anethol
87 fs Naphtol
Caprinsäure.
47 Diphenylmethan
Stearinsäure.
44 Benzol
45 Naphtalin
44 Tetrachlorkohlenstoff
46 Dibrombenzol
44.5 Thiophen
43 p. Kresol
38.5 fs Naphtol
43.5 Anethol
44 Phenaethol
43 Aethylchavicol
44 Japankamfer
43.5 Methylanilin
43.5 Diphenylamin
39.5 fs Naphtylamin
41 Urethan
45.5 Azobenzol
46 Benzoesäure
44.5 Phenylpropionsäure
45 Salicylsäure
Stearin.
52 Diphenylmethan
51.5 Tetrachlorkohlenstoff
49 Anisol
46 Thymol
50 Aldoxim
51 Amylphenol
51 Benzoesäure
50 Azobenzol
Urethylan.
44.5 Phenylpropionsäure
44 Aldoxim
Urethan.
49.5 Naphtalin
50 Tetrachlorkohlenstoff
49 Anisol
49 m. Kresol
50.5 Methylanilin
50 Acetanilid
51 Azobenzol
48 Urethylan
54 Benzoesäure
49 Salicylsäure
51 Phenylpropionsäure
Acetoxim.
55 Phenylpropionsäure
Anisol
Diphenylmethan
55 Diphenylmethan
Azobenzol
82.5 Diphenylmethan
79 Aldoxim
52 Phenylpropionsäure
p. Toluidin
52 Aethylbenzoat
52.5 Aethylanalat
52.5 Naphtalin
52 Japankamfer
52 Benzophenon
53 Diphenylamin
52 Thymol
52 Eugenol
45 Phenol
42 Bryonin
49 Piperin
34 Wasser
38 Benzoesäure
30 Salicylsäure
40 p. Oxybenzoesäure
20 Phtalsäure
75 p. Oxybenzoesäure + H2O
44 Aldoxim
30 Phtalsäureanhydrid

Grösse der Molekulardepressionskonstanten. Dieselben sind, wie sie sich für äusserste Verdünnung durch graphisches Extrapolieren aus den Versuchsdaten ergeben, in den Tabellen (oberhalb der gefundenen Molekulardepressionen) wie auch vor jeder Geraden in den graphischen Darstellungen angegeben. — Ein Blick auf diese Zahlen zeigt, dass die Konstante nicht immer den gleichen Wert erreicht, für Phenol z. B. zwischen 69 bis 75, oder um 4 Prozent des Mittelwertes variiert. Dass diese Differenzen, welche auch die übrigen Lösungsmittel zeigen, nicht lediglich durch Versuchsfehler bedingt sind, lehren z. B. Kontrollversuche mit Präparaten verschiedener Herkunft, zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Apparaten angestellt.

	Phenol (Sm. 36·5°)	Phenol (Sm. 39·6°) 3 Monate später mit anderem Apparate
Azobenzol	73·5	74·5
Tetrachlorkohlenstoff	70	71
Benzoësäure	68	70
Phenylpropionsäure	69	71

Weil die nämlichen Präparate, welche in Phenol Minimalwerte (ca. 70) gaben, in anderen Lösungsmitteln Maximalwerte lieferten und umgekehrt (vergl. z. B. aromatische Säuren in Phenol, Urethan, Stearin und Stearinsäure), so kann auch relative Unreinheit derselben nicht die Ursache dieser Differenzen sein. Sehen wir von diesen schwierig[1]) zu erklärenden

[1]) Vielleicht sind dieselben zwei Teile auf isomorphes Mitkrystallisieren der gelösten Substanz mit dem auskrystallisierenden Teil des Lösungsmittels zurückzuführen. Indem hierdurch die Konzentration entsprechend etwas abnimmt, kann dadurch die latente Schmelzwärme eine andere werden. Weil nun das van't Hoffsche osmotische Gesetz in seiner theoretischen Begründung das Auskrystallisieren völlig reinen Lösungsmittels voraussetzt, so ist der Einfluss eines isomorph mitkrystallisierenden Anteils überhaupt unkontrollierbar. Vielleicht ist hierauf die Anomalie, welche *m*-Kresol in Phenol gab, zurückzuführen. Ich erhielt nämlich mit einem angeblich reinem *m*-Kresol Kahlbaums die sich mit der Konzentration nur wenig ändernde Molekulardepression 48 anstatt 70—74 (*p*-Kresol hatte 69 ergeben). Auch bei Wiederholung des Versuchs in grösserem Massstabe mit 86 g Phenol (Luftcylinder in einem Wasserbade von circa 34°) wurde die Zahl 49 erhalten. Bekannt ist nun die Schwierigkeit, womit sich die nächsten Homologen im allgemeinen und besonders bei Phenol durch Destillation oder Krystallisation völlig trennen lassen, auch wird *m*-Kresol unter starker Abkühlung durch Einwerfen von Phenolkrystallen zum Krystallisieren gebracht, Thatsachen, welche mit obiger Deutung wohl im Einklang sind. Aldoxim gab in Acetoxim (durch Mangel an Substanz habe ich diesen Versuch nicht wiederholt) ebenfalls eine kleine Depression 46—47 anstatt 55, dagegen Urethylan in Urethan den fast normalen Wert 48 anstatt 50. Praktisch würde es scheinen, als ob der genannte Einfluss auf die molekulare Depressionskonstante immer eine deprimierende sei.

Abweichungen von einzelnen Prozenten ab, so ergiebt sich, dass im allgemeinen Kohlenwasserstoffe (und deren Halogene und Azoderivate), Äther, Alkohole, Ester, Ketone, Amine normale Werte geben und diese Körper sich daher zur Bestimmung der Depressionskonstanten, resp. latenten Schmelzwärmen eignen. Die höchsten Zahlen verdienen am meisten Berücksichtigung, weil diese am besten mit den nach der van't Hoffschen Formel aus den latenten Schmelzwärmen berechneten übereinstimmen (Phenol, *p*-Toluidin, Benzol u. s. w.). Höhere Zahlen als diese theoretischen wurden überhaupt mit obenerwähnten Substanzen nie erhalten, während mehrere Lösungsmittel sehr stark abweichende Zahlen geben, welche aber immer weit kleiner sind als jene.

Solche abnorme Werte ergeben hauptsächlich die Carbonsäuren und zwar in allen untersuchten Carboniden, welche keinen seitlich am Kohlenstoff gebundenen Sauerstoff enthalten, mag dieser Kern nur aus *C* bestehen oder auch andere Elemente (*O, N*) einschliessen (Benzol, Naphtalin, Diphenylmethan, Diphenyl, Anethol, Azobenzol, *p*-Toluidin). Diese Verkleinerung der Molekulardepression scheint bei den Kohlenwasserstoffen am meisten ausgeprägt und für die Monocarbonsäuren nahezu den halben Wert zu erreichen, während sie etwas geringer zu sein scheint bei Eintritt von anderen Elementen im Kohlenstoffkern (Anethol, Azobenzol, auch *p*-Toluidin). Letztere Fälle bilden einigermassen den Übergang zwischen den halbierten Depressionen der Kohlenwasserstoffe und den normalen Minimaldepressionen des Phenols u. s. w. Erwähnenswert ist, dass auch Wasser[1]) in Para-Toluidin die halbe, in Phenol die normale Minimaldepression (70) gab, was darauf hindeutet, dass die Erklärung der anomalen Depression der Carbonsäuren in Kohlenwasserstoffen nicht in Bindung zweier Molekeln durch Austausch der Doppelbindungen zu suchen ist. Nicht unwahrscheinlich würde Wasser auch in den Kohlenwasserstoffen, Äther, Azobenzol u. s. w., falls es sich nur genügend in diesen Körpern löste, die halbierte Depression geben.

Normale Werte geben dagegen die Carbonsäuren in allen geprüften Lösungsmitteln, welche seitlich direkt am Kohlenstoffkern gebundenen Sauerstoff enthalten (Phenol, *p*-Kresol, Äthal, Chloralalkoholat, Benzophenon,

---

Isomorph krystallisierende Körper, wozu meistens die nächsten Homologen gehören, würden also keine bei den Molekulargewichtsbestimmungen zu wählenden Kombinationen sein.

[1]) Sowohl als solches, wie als Krystallwasser, wie sich aus der Bestimmung krystallisierter *p*-Oxybenzoësäure $C_6H_4.OH.COOH + H_2O$ in *p*-Toluidin ergab. Gefunden wurde 75, während für Wasser 34 und für wasserfreie Säure 40 (Summe = 74) gefunden wurde.

Phenylpropionsäure, alle Fettsäuren, Stearin, Urethan, Urethylan). Maximalwerte gaben sie in den die Gruppe $C\overset{=O}{\underset{-O}{}}$ enthaltenden Körpern, Säuren und Estern. Auch in Acetoxim gaben die Säuren normale Maximalwerte.

Änderung der Konstanten mit der Konzentration. Dieselbe findet ihren Ausdruck in der Richtung der Geraden. Die anscheinende Regellosigkeit, womit dieselben bald stark aufwärts, bald abwärts verlaufen, lässt sich in einfacher Weise wohl nicht deuten und weist auf eine sehr komplexe Funktion hin. Eine Korrektion für die Dichte könnte allerdings angebracht sein, jedoch würde nur in wenigen Fällen, wo die Dichten des Lösungsmittels und die der gelösten Substanz erheblich differieren, z. B. bei Tetrachlorkohlenstoff, Monobromphenol, Dibrombenzol u. s. w., eine nennenswerte Änderung der Richtung dieser Geraden eintreten. — Ferner wäre auch die Molekularwärme der gelösten Substanz in Rechnung zu ziehen. Weil nämlich bei der Bestimmung des Gefrierpunktes eine Unterkühlung des Lösungsmittels erforderlich ist, so muss eine dieser Unterkühlung entsprechende Menge des Lösungsmittels ausfrieren, um die Wärme zu liefern, welche den Rest der Flüssigkeit auf den wahren Gefrierpunkt zu erwärmen hat. Je mehr Substanz folglich aufgelöst wird und je grösser ihre Molekularwärme, umsomehr des Lösungsmittels dabei ausfrieren muss. Die auf die Gesamtmenge der Lösung berechnete Molekulardepression fällt dadurch zu hoch aus, jedoch wird dieses erst bei grossen Konzentrationen von 1 Grammmolekel per 100 g höchstens ein paar Prozente betragen können, so dass eine diesbezügliche Korrektion die Richtung der Geraden ebenfalls nur wenig beeinflussen würde. Die starke Divergenz derselben lässt sich also nur dahin deuten (vergl. Arrhenius, diese Zeitschr. **2**, 500), dass in einem Falle die Anziehung zwischen den Molekeln des Lösungsmittels und der gelösten Substanz (ansteigende Gerade), im anderen Falle zwischen den Molekeln der gelösten Substanz untereinander überwiegt (absteigende Gerade). Dass die osmotischen Anziehungen auf chemische Affinitätswirkungen zurückzuführen sind, gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch die Analogie, womit die Geraden chemisch verwandter Körper in dem nämlichen Lösungsmittel, sowie auch der nämlichen Substanzen in homologen Lösungsmitteln verlaufen (vergl. z. B. Benzophenon, Methylanilin, Anethol, Phenylpropionsäure, Naphtalin, Azobenzol in Phenol, *p*-Kresol und Thymol, Phenylpropionsäure in Urethylan und Urethan, Anethol in höheren Fettsäuren). Während im Phenol die Amine stark ansteigende, einwertige Phenole und Äther, sowie Kohlenwasserstoffe nur wenig geneigte, dagegen in Urethan die Äther und Amine horizontale, die Säuren und Phenole ansteigende Gerade geben, sind dieselben

bei Stearinsäure, Stearin und Anethol alle mehr oder weniger abwärts geneigt (ausgenommen bei einigen schweren Körpern, deren Gerade deswegen etwas ansteigend angenommen werden können). Ähnliches findet sich auch bei den Kohlenwasserstoffen und scheint daher Anhäufung von CH_n-Gruppen dem Zuwachse der osmotischen Anziehung mit steigender Konzentration wenigstens für O- und N-haltige Körper nicht förderlich zu sein. Die von Beckmann zuerst erwähnte Dissociationskurve für die Oxime in Benzol fand ich auch bei Aldoxim in Diphenylmethan und scheinen sich deshalb die Oxime gegenüber den Kohlenwasserstoffen im allgemeinen analog zu verhalten. Da sie in indifferenten Lösungsmitteln wie Azobenzol, Stearin, wie auch in Äthal, Urethan, Phenol, normale Gerade und Molekulardepressionskonstanten geben, führt dieses auch hier zu der Annahme, dass die Ursache der Anomalie nicht auf Austausch von Doppelbindungen zweier Molekeln zurückzuführen ist.

Wahl des Lösungsmittels bei der Molekulargewichtsbestimmung. So lange keine völlige Erklärung für die abnormen niedrigen Molekulardepressionen, welche gewisse Kombinationen liefern, zu geben ist, wird man sich bei der Wahl eines Lösungsmittels durch die schon untersuchten Kombinationen und die S. 510 angegebenen Regeln leiten lassen müssen. Vom praktischen Standpunkte empfiehlt es sich, immer womöglich ein solches Lösungsmittel zu wählen, welches eine grosse Lösungsfähigkeit für den betreffenden Körper besitzt. Sehr gute Lösungsmittel sind Urethan, Urethylan, Phenylpropionsäure, höhere Fettsäuren (Laurinsäure, Stearinsäure), Stearin, Phenol, ferner auch Diphenylmethan und p-Toluidin. Mehrere derselben haben meines Erachtens erhebliche Vorteile als Lösungsmittel bei der Molekulargewichtsbestimmung gegenüber der Essigsäure, z. B. Urethan, Laurinsäure u. s. w., weil sie nicht hygroskopisch sind, alle einen über Tagestemperatur gelegenen Schmelzpunkt besitzen, so dass sie die Anwendung eines besonderen Kühlbades überflüssig machen, ferner sowohl höhere Schmelzungswärmen wie höhere Molekulardepressionskonstanten als die Essigsäure besitzen.

Berechnung der latenten Schmelzwärmen aus den gefundenen Depressionskonstanten. Für die Praxis der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung nach der befolgten Methode sind die erhaltenen Zahlen für die Molekulardepression für äusserste Verdünnung ohne weiteres anwendbar. Für die Berechnung der latenten Schmelzwärmen nach der van't Hoffschen Formel verdient, wie schon erwähnt, von den mittelst Kohlenwasserstoffen, Äther, Ester u. s. w. erhaltenen Zahlen die höhere den Vorzug, jedoch auch diese Zahl bedarf noch einer Korrektion für denjenigen Teil des Lösungsmittels, welcher durch Auskrystalli-

sieren sich dem osmotischen Druck entzieht. Diese Menge, welche Ursache ist, dass die Molekulardepression zu hoch ausfällt und für die untersuchten Lösungsmittel anscheinend einige bis etwa 10 Prozente beträgt, lässt sich in direkter Weise wohl schwierig bestimmen. Ich habe sie daher indirekt folgendermassen annähernd ermittelt.

Wenn man, nachdem der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels bestimmt worden ist, den Inhalt des Kölbchens (10 cm^3) nochmals zum Schmelzen bringt und unter gleichen Verhältnissen des Schüttelns die Zeit in Sekunden notiert, welche zwischen gleichen Temperaturintervallen in der Nähe des gefundenen Gefrierpunktes verläuft (bevor Substanzausscheidung erfolgt) und ferner auch von diesem Punkte ab bis zur Maximalsteigerung während des Schüttelns, so ist (wenn $Z =$ Sekundenzahl, erforderlich für die Senkung und Steigerung der Temperatur von dem Gefrierpunkte ab bis zur Maximalsteigerung, und $z' =$ Sekundenzahl zum Herabgehen der Temperatur in die Nähe des Gefrierpunktes um 1°) $\frac{Z}{z'} = z$ ein Mass für die Wärme, welche der Apparat in der Zeit z' abgegeben hat. Sind nun die Gewichtsmengen und spezifischen Wärmen des Glases, des Quecksilbers im Thermometerbehälter und des Lösungsmittels p'', p', pK^0 resp. a'', a', a Cal., P das Gewicht in K^0 und w die latente Schmelzwärme in Calorien des auskrystallisierenden Teils eines Kilos des Lösungsmittels, so ist

$$Pw = (a''p'' + a'p' + ap)z$$

oder weil bei dem Apparate annähend $p'' = 0{\cdot}011$, $p' = 0{\cdot}006$ und $p = 0{\cdot}01\,d$ Kilo ($d =$ Dichte des Lösungsmittels bei der Schmelztemperatur), so folgt, weil die spezifische Wärme des Glases $a'' = 0{\cdot}2$ und die des Quecksilbers $a' = 0{\cdot}033$, K^0 Lösungsmittel, welche auskrystallisieren aus $p = 0{\cdot}010\,dK^0$

$$\frac{0{\cdot}011 \times 0{\cdot}2 + 0{\cdot}006 \times 0{\cdot}033 + 0{\cdot}010\,da}{w} z = \frac{0{\cdot}0024 + 0{\cdot}010\,ad}{w} z$$

also aus 1 Kilo

$$P = \frac{0{\cdot}0024 + 0{\cdot}01\,ad}{w \times 0{\cdot}01\,d} z = \frac{0{\cdot}24 + ad}{dw} z \text{ Kilo.}$$

Weil nun die gefundenen Molekulardepressionen (D) auf die ganze Menge des abgewogenen Lösungsmittels berechnet worden sind, so ist die wahre Molekulardepression $= A(1 - P)$, worin A die Molekulardepression nach Anbringung der Korrektion für die Thermometergrade, also $D(1 + 0{\cdot}00018\,t)$[1] vorstellt.

[1] Vgl. diese Zeitschr. 3, 205.

Die latente Schmelzwärme ist dann

$$w = \frac{0{\cdot}01976\ T^2}{A(1-P)} = \frac{0{\cdot}1976\ T^2}{A\left\{1-\frac{ad+0{\cdot}24}{wd}z\right\}}$$

woraus sich ergiebt $w = \frac{0{\cdot}01976\ T^2}{A} + (ad + 0{\cdot}24)\frac{z}{d}$.

Die Grösse $ad + 0{\cdot}24$ lässt sich nun mit dem Apparate direkt bestimmen. Dazu wurde das Thermometer auf etwa 5° bis 10° über den Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels eingestellt und das Kölbchen + 10 cm³ des Lösungsmittels auf diese Temperatur unter Schütteln erwärmt. Nachdem die Temperatur bis zu einem bestimmten Punkte der Thermometerskala herabgegangen war, wurde der Apparat (der Hals des Kölbchens und das Thermometer wurden mittelst einer dünnen Kupferdrahtfeder über dem Korke befestigt) in eine etwas geräumige Flasche eingehängt, welche durch genügend langes Verweilen an der Luft genau deren Temperatur angenommen hatte und nun die Zeit (S) in Sekunden notiert, welche zum Herabgehen der Temperatur um je einen Grad erforderlich war. Die Mittelzahl der so erhaltenen Werte entspricht dann der Temperaturdifferenz $t - t'$ (= Mitteltemperatur der Beobachtungen — mittlere Lufttemperatur). Zunächst wurden diese S-Werte für Wasser bestimmt und dieselben mittelst Quecksilber und Äthylbenzoat kontrolliert. Gefunden wurde:

					S_{aq} berechnet aus[1])			$S_{aq} = \frac{1620}{t-t'} - 10{\cdot}3$
$t - t'$		S_{Hg}	$S_{A.B}$	S_{aq}	S_{Hg}	S_{AB}	Mittel	
14·5°	(36°—21.5°)	56	54	101·5	101	101·9	101·5	101·4
23·7°	(46·8°—23·1°)	32·4	31·4	57	58·4	58·8	58·1	58
33·1°	(56·5°—23·4°)	21·4	21·1	38·9	38·2	39·2	38·7	38·6
49·2°	(73·7°—24·5°)	13	—	22·3	23	—	22·65	22·7

Wie ersichtlich, stimmen die für Saq gefundenen und aus S_{Hg} und S_{AB} berechneten Zahlen sehr gut überein. Sie entsprechen ziemlich genau der empirischen Gleichung, welche in der letzten Kolonne angeführt ist, weshalb diese weiter benutzt wurde. Mit Hilfe derselben ergiebt sich dann aus S_{Hg} und S_{AB} für die spezifische Wärme des Quecksilbers und Äthylbenzoats:

Temp.	$ad_{aq} + 0{\cdot}24$	Quecksilber		Äthylbenzoat		
36	1·236	0·03285	0·033 (Petterson)	0·404	0·401	Schiff
36·8	1·233	0·0333		0·417	0·409	
56·5	1·23	0·0329	0·0335 (Kopp)	0·426	0·416	
73·7	1·224	0·0343				

[1]) $S_{aq} = \frac{S_{Hg}(ad_{aq} + 0{\cdot}24)}{ad_{Hg} + 0{\cdot}24}$ oder $\frac{S_{Ab}(ad_{aq} + 0{\cdot}24)}{ad_{AB} + 0{\cdot}24}$.

In der nebenstehenden Tabelle finden sich nun für die untersuchten Lösungsmittel die bestimmten Werte für $ad + 0{\cdot}24$ und z als Produkt $(ad + 0{\cdot}24)\frac{z}{d}$, ferner die gefundenen Molekulardepressionen Δ, die latenten Schmelzwärmen, die daraus berechneten wahren Molekulardepressionskonstanten u. s. w.

Allgemeine numerische Beziehungen zwischen den erhaltenen Zahlen für die latenten Schmelzwärmen lassen sich schwierig erkennen; eine einfache additive Eigenschaft scheint die molekulare latente Schmelzwärme

Lösungsmittel	Absolute Schmelztemperatur des reinen Lösungsmittels	Mittlere Unterkühlung	Schmelzpunkt des Lösungsmittels	Dichte bei der Schmelztemperatur[1])	Mittlere Maximal-Depressions-Konstante Δ	$\frac{0{\cdot}01976\,T^2}{\Delta} + (ad + 0{\cdot}24)\frac{z}{d} = w.$			Molekulare latente Schmelzwärme	Wahre molekulare Depressions-Konstante
Diphenyl	344	0·7°	70·2°	0·996(*)	83·5	28	1·4	29·4	4528	79·4
Diphenylmethan	300	0·25°	26·3°	0·99(†)	66·8	26·6	0·5	27·1	4553	65·6
Phenol	313	0·5°	39·6°	1·054(*)	75	25·8	1·1	26·9	2529	72
p-Monobromphenol	337	1·5°	63°	1·60(†)	108·2	20·7	2·2	22·9	3961	98
p-Kresol	309	1·1°	35·9°	1·015(†)	75·5	25	2·1	27·1	2927	69·6
Thymol	323	1·7°	48·2°	0·95(*)	83·2	24·8	3·1	27·9	4185	73·9
Äthal	322	0·1°	46·9°	0·818(*)	61·5	33·3	1	34·3	8300	59·7
Chloralalkoholat	319	1·6°	46·2°	1·35(*)	80·6	25·1	1·9	27	5225	74·4
Anethol	294	1·4°	20·1°	0·989(*)	62·2	26·8	1·1	27·9	4070	61·2
Benzophenon	321	1·8°	48·1°	1·084(†)	98·8	20·6	2·6	23·2	4223	87·8
Phenylpropionsäure	322	1°	48·5°	1·071(*)	88·7	23·1	1·7	24·8	3720	82·6
Caprinsäure	303	0·5°	27°	0·94(†)	47·3	38·4	2·2	40·6	6983	44·7
Stearinsäure	342	1°	53°	0·866(*)	45	51·4	3	54·4	15450	42·5
Stearin	343	0·7°	55·6°	0·833(*)	51·5	45·1	2·2	47·3	42100	43·2
Urethylan	325	1·7°	50°	1·124	44·9	46·5	2	48·5	3637	46
Urethan	321	1·1°	48·7°	1·061	51·4	39·6	1·4	41	3649	49·6
Acetoxim	333	0·7°	59·4°	0·902	55·6	39·4	2	41·4	2443	52·9
Azobenzol	340	1·2°	69·1°	1·048	83·5	27·4	2	29·4	5551	77·6
p-Toluidin	316	0·3°	42·5°	0·99	52·4	37·7	0·9	38·6	4130	51·1

[1]) Die Dichten sind, weil sie bloss die Korrektion $(ad + 0{\cdot}24)\frac{z}{d}$ beeinflussen, nur annähernd bei der Schmelztemperatur pyknometrisch bestimmt, teilweise aber aus den Angaben R. Schiffs u. A. (*), zum Teil auch aus den berechneten Mol.-Vol. bestimmt (†) worden.

jedenfalls nicht zu sein. Wohl nimmt sie bei Phenol, *p*-Kresol und Thymol für jedes CH_2 um etwa 400 zu, dagegen haben die Homologen, Urethylan und Urethan, Diphenyl und Diphenylmethan nahezu völlig gleiche molekulare Schmelzwärmen. Bei den Fettsäuren nimmt sie von Ameisensäure bis Essigsäure ab, bei den höheren Gliedern dagegen stark zu, für jedes CH_2 um ca. 650 bis 800 (C_{10-18}) u. s. w.

Die gesättigten Körper scheinen (ähnlich wie bei den spezifischen Wärmen) im allgemeinen höhere latente Schmelzwärmen zu besitzen als die aromatischen Körper; auffallend ist, wie wenig verschieden dieselben bei den meisten untersuchten aromatischen Körpern sind.

Bei den höheren Fettsäuren mit paarigen *C*-Zahlen (Fig. 3, *c* bis *g*; die Anzahl der *C*-Atome bildet die Abscisse) entspricht die nahezu gerade Kurve der Schmelzpunkte einer gleichfalls beinahe geraden Linie, sowohl bei den latenten Schmelzwärmen, wie bei den Molekulardepressionen. Würde man diese Geraden nach Ameisensäure zu verlängern, so liegen die Schmelzpunkte, wie die Schmelzwärmen der Ameisen- und Essigsäure bedeutend höher, die Depressionskonstanten dagegen niedriger, als dieser Verlängerung entsprechen würde. Dagegen ist die Richtung der Kurve zwischen Ameisensäure und Essigsäure bei den Schmelzpunkten und den Depressionskonstanten gleich, entgegengesetzt bei den Schmelzwärmen. Man könnte hieraus schliessen, dass dem bei den Schmelzpunkten in der Nähe der Propion- bis Valeriansäure gelegene Minimum ebenfalls in der Kurve der Schmelzwärmen ein Minimum, dagegen bei den Depressionskonstanten ein Maximum entsprechen wird. Während nun bei den Schmelztemperaturen die Säuren mit paarigen *C*-Zahlen Maxima, die mit unpaarigen *C*-Zahlen Minima bilden, so würde dies auch bei den Molekulardepressionen der Fall sein, dagegen bei den latenten Schmelzwärmen sich umgekehrt verhalten, als ob eine Verschiebung um ein *C* stattgefunden hätte. Die punktierten Linien würden dann etwa den Verlauf dieser Kurven für die nicht untersuchten Fettsäuren annähernd vorstellen. Propionsäure und Valeriansäure würden demnach höhere latente Schmelzwärmen besitzen, als die Essigsäure resp. Buttersäure, was ich gelegentlich durch

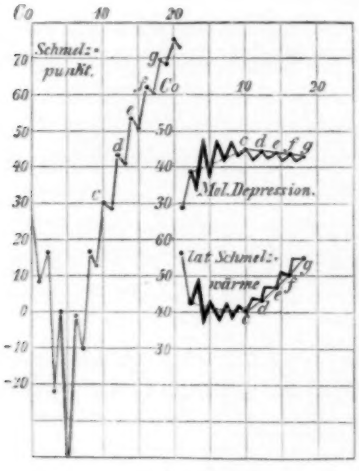


Fig. 3.

Berechnung der latenten Schmelzwärme der Propionsäure zu kontrollieren hoffe. Leichter in reinem Zustande darzustellen, als die noch nicht untersuchten Fettsäuren mit unpaarigen *C*-Zahlen, ist die Reihe der Urethane, deren Glieder, soweit sie dargestellt sind, alle im Schmelzpunkte (50° bis 60°) nur wenig variieren und daher zum Studium des Einflusses von CH_2 auf die Molekulardepressionen und latenten Schmelzwärmen besonders geeignet erscheinen.

Kontrolle der mittelst der kryoskopischen Methode gefundenen latenten Schmelzwärmen. Wiewohl eine derartige Kontrolle nach der guten Übereinstimmung der schon früher gefundenen Daten (diese Zeitschr. **3**, 200—209) nicht mehr notwendig erachtet werden könnte, habe ich dennoch mit einigen der untersuchten Körper, wovon mir noch genügende Substanz zur Verfügung stand, die Kontrolle vorgenommen.

Diphenyl.

511 g Wasser[1]) mit 13·79 g geschmolzenen Diphenyls von 70·5° gaben eine Temperatursteigerung von 16·41 — 15·078 = 1·332°, während dieselbe Menge Wasser mit 12·45 g Diphenyl von 64·5° eine Steigerung von 16·322 — 15·891 = 0·431° gab. Hieraus ergiebt sich für die spezifische Wärme des Diphenyls zwischen 16° bis 65° = 0·386 und, wenn man für das Temperaturintervall 64·5° bis 70·5° dieselbe spezifische Wärme in Rechnung zieht, für die latente Schmelzwärme 28·5 *C*, während ich mittelst der kryoskopischen Methode 29·4 *C* fand.

Thymol.

422 g Weingeist (von 0·83 spez. Gew.) mit 23·28 g geschmolzenem Thymol von 49·5° gaben eine Temperaturerhöhung von 17·103 — 15·067 = 2·036°, während in derselben Menge Weingeist 16·6 g festes Thymol von 42·8° eine Temperaturerniedrigung von (14·548 — 14·16) = 0·388° veranlassten.

429 g Weingeist gaben weiter mit 345 g Quecksilber von 49·3° eine Temperatursteigerung von 15·401 — 14·036 = 1·365°, woraus sich ergiebt für die spezifische Wärme des Weingeistes zwischen 15° bis 50° = 0·665 (spezifische Wärme des Quecksilbers = 0·0333). Nehmen wir für das Temperaturintervall 42·8° bis 49·5° den mittelst der Abkühlungsmethode bei etwas über dem Schmelzpunkt gefundenen Wert 0·53, so ergiebt sich als latente Schmelzwärme des Thymols = 27·5, während ich mittelst der kryoskopischen Methode 27·9 fand.

[1]) Die angegebenen Wasser- oder Alkoholmengen schliessen die Wasser- oder Alkoholwerte des Calorimeters u. s. w. ein.

Urethan.

504·8 g Wasser mit 25·45 g geschmolzenem Urethan von 52° gaben eine Temperaturerhöhung von (14·155—13·185)=0·97°, während dieselbe Menge Wasser mit 20·88 g festem Urethan von 42·5° eine Erniedrigung von 14·38 — 13·25 = 1·13° gaben. Nehmen wir für die spezifische Wärme zwischen 42·5° und 52° die früher mittelst der Abkühlungsmethode bei etwas über dem Schmelzpunkt gelegener Temperatur gefundene = 0·61, so finden wir für die latente Schmelzwärme 40·8, während die kryoskopische Methode 41 ergeben hatte.

Azobenzol.

504·8 g Wasser mit 15·31 g Azobenzol (fest) von 43° ergaben eine Steigerung von 14·034 — 13·75 = 0·284°.

511 g Wasser mit 23·89 g festem Azobenzol von 51° gaben eine Temperaturerhöhung von 15·858 — 15·308 = 0·55°.

504·8 g Wasser + 12·25 g geschmolzenem Azobenzol von 73° gaben eine Steigerung von 1·203° (12·593 — 11·39) und 511 g Wasser mit 33·59 g geschmolzenem Azobenzol von 70·5° eine Steigerung von 16·26 — 13·06 = 3·20°.

Aus diesen Daten ergiebt sich:

Spezifische Wärme des Azobenzols bei 14° bis 43° = 0·323
„ „ „ „ „ 16° bis 51° = 0·335

Nehmen wir für die paar Grade über dem Schmelzpunkt die spezifische Wärme des flüssigen Azobenzols gleich der des festen, so dürfen wir dieselbe zwischen 12° und 73° im Mittel zu 0·36 setzen und berechnet sich dann die latente Schmelzwärme zu 1° = 28·8, 2° = 29·2, während die kryoskopische Methode 29·4 ergab.

Insofern also die latenten Schmelzungswärmen nach verschiedenen Methoden bestimmt wurden, ergiebt sich für die angeführten Lösungsmittel:

	Direkt bestimmt	Mittelst der kryoskopischen Methode
Phenol	25 (Pettersson)	26·9
p-Toluidin	39 / 39·7 (Battelli)	38·6
Thymol	27·5	27·9
Diphenyl	28·5	29·4
Azobenzol	29	29·4
Urethan	40·8	41

Die überaus gute Übereinstimmung dieser Zahlen[1]) untereinander

[1]) Auch die jetzt gefundenen Schmelzwärmen für Caprin- und Stearinsäure sind, wie die früher für Palmitin- und Laurinsäure ermittelten, völlig im Einklang

dürfte nicht nur die Brauchbarkeit der kryoskopischen Methode zur Bestimmung von latenten Schmelzwärmen unzweideutig beweisen, sondern auch die Richtigkeit der van't Hoffschen Formel für die Relation zwischen latenter Schmelzwärme, absoluter Schmelztemperatur und molekularer Gefrierpunktserniedrigung über jeden Zweifel erheben.

mit den auf direktem Wege für Laurin- und Myristinsäure von Stohmann und Wilsing gefundenen Zahlen.

Amsterdam, im September 1889.

Über mittlere Reaktionsgeschwindigkeiten.

Von

A. Fuhrmann

in Dresden.

§ 1. Begriffserklärungen.

Unter der Geschwindigkeit eines chemischen Vorganges, oder unter der Reaktionsgeschwindigkeit versteht man bekanntlich das Verhältnis der während eines Zeitelementes umgewandelten Stoffmenge zu der bei der Umwandlung verflossenen (unendlich kleinen) Zeit.[1])

Die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich auf verschiedene Weisen definieren, was im Folgenden behandelt werden soll.

Man denke sich zunächst die Geschwindigkeit v als Funktion der bereits gebildeten Menge r des Reaktionsproduktes, mithin in der Form

$$v = f(r) \tag{1}$$

gegeben. Nun stelle man sich den von $r = r_0$ bis $r = r_1$ reichenden Spielraum (also die betreffende Stoffmenge) in n gleiche Teile, jeden von der Grösse Δr, geteilt vor und bezeichne die zu den Anfängen jener Teile gehörenden Geschwindigkeiten mit v_{r_0}, $v_{r_0+\Delta r}$, $v_{r_0+2\Delta r}$, ... $v_{r_0+[n-1]\Delta r}$. Dann ist die mittlere Geschwindigkeit, welche μ_r heissen möge, naturgemäss definiert durch die Gleichung

$$\mu_r = \frac{v_{r_0} + v_{r_0+\Delta r} + v_{r_0+2\Delta r} + \ldots + v_{r_0+[n-1]\Delta r}}{n}, \quad n = \infty, \tag{2}$$

nämlich als Grenzwert des arithmetischen Mittels aller innerhalb jenes Spielraums vorhandenen v.

Gemäss der Gleichung Nr. (1) hat man also:

$$\mu_r = \frac{f(r_0) + f(r_0+\Delta r) + f(r_0+2\Delta r) + \ldots + f(r_0+[n-1]\Delta r)}{n}, \quad n = \infty. \tag{3}$$

[1]) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. **2**, 596 und 616.

Da nun die Beziehung

$$r_1 - r_0 = n.\Delta r \tag{4}$$

besteht, so ist Nr. (3) so viel wie:

$$\mu_r = Lim \frac{f(r_0)+f(r_0+\Delta r)+f(r_0+2\Delta r)+\ldots+f(r_0+[n-1]\Delta r)}{r_1 - r_0}\Delta r, \tag{5}$$

mithin, zufolge der Definition des bestimmten Integrals,

$$\mu_r = \frac{1}{r_1 - r_0}\int_{r_0}^{r_1} f(r)\,dr. \tag{6}$$

Geometrisch aufgefasst heisst das: die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit μ_r ist gleich der Höhe desjenigen Rechtecks, welches, über der Grundlinie $r_1 - r_0$ stehend, denselben Inhalt hat, wie die (auf rechtwinklige Koordinaten bezogene) über jener Basis stehende Geschwindigkeitskurve von der Gleichung $v = f(r)$.

Man denke sich ferner (im Gegensatze zu dem Vorhergehenden) die Reaktionsgeschwindigkeit v als Funktion der verflossenen Zeit, mithin durch eine Gleichung von der Form

$$v = \varphi(t), \tag{7}$$

gegeben. Hierauf stelle man sich den von $t = t_0$ bis $t = t_1$ reichenden Zeitraum in n gleiche Teile, jeden von der Grösse Δt, geteilt vor und nenne die zu den Anfängen jener Teile gehörigen Geschwindigkeiten

$$v_{t_0},\ v_{t_0+\Delta t},\ v_{t_0+2\Delta t},\ldots.\ v_{t_0+[n-1]\Delta t}.$$

Dann ist die mittlere Geschwindigkeit, welche μ_t heissen soll, in naturgemässer Weise definiert durch die Gleichung

$$\mu_t = \frac{v_{t_0}+v_{t_0+\Delta t}+v_{t_0+2\Delta t}+\ldots+v_{t_0+[n-1]\Delta t}}{n},\ n=\infty. \tag{8}$$

Hieraus aber folgt, ganz so wie im Vorhergehenden,

$$\mu_t = Lim \frac{\varphi(t_0)+\varphi(t_0+\Delta t)+\varphi(t_0+2\Delta t)+\ldots+\varphi(t_0+[n-1]\Delta t)}{t_1 - t_0}\Delta t, \tag{9}$$

also

$$\mu_t = \frac{1}{t_1 - t_0}\int_{t_0}^{t_1} \varphi(t)\,dt. \tag{10}$$

Es ist sonach die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit μ_t, geometrisch aufgefasst, gleich der Höhe desjenigen über der Grundlinie $t_1 - t_0$ stehenden Rechtecks, welches mit der über derselben Basis liegenden Geschwindigkeitslinie $v = \varphi(t)$ gleichen Flächeninhalt hat.

Anmerkung: Kennt man v als Funktion von r (statt von t), sucht aber nicht μ_r, sondern μ_t, so gilt, aus nahe liegenden Gründen, an Stelle von Nr. (10) die Gleichung:

$$\mu_t = \frac{r_1 - r_0}{\int_{r_0}^{r_1} \frac{dr}{v}}, \quad v = f(r). \tag{11}$$

§ 2. Anwendungen auf einen besonderen Fall.

Die mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten μ_r und μ_t, von denen sich die eine auf die Stoffmengen, die andere auf die Zeiten bezieht, sind im Allgemeinen wesentlich verschieden.

Löst sich z. B Calciumcarbonat in Salzsäure, so ist, unter gewissen Voraussetzungen,[1]) die Geschwindigkeit v des Vorganges ausgedrückt durch die Gleichung

$$v = \frac{c}{V}(P - 2r), \tag{12}$$

in welcher V das Volumen bezeichnet, P die anfangs in der Flüssigkeit enthaltene Anzahl von Salzsäuremolekülen, c den Einwirkungskoeffizienten und r die Zahl der in der Zeit t gebildeten Chlorcalciummoleküle.

Ferner ist dann[2])

$$v = \frac{cP}{V} e^{-\frac{2ct}{V}} \tag{13}$$

die als Funktion der Zeit dargestellte Reaktionsgeschwindigkeit (wobei e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet).

Führt man Nr. (12) ein in (6), so ergiebt sich

$$\mu_r = \frac{c}{(r_1 - r_0)V} \int_{r_0}^{r_1} (P - 2r)\, dr,$$

daher

$$\mu_r = \frac{c}{V}(P - r_0 - r_1) \tag{14}$$

als die auf die entstandenen Chlorcalciummengen bezogene mittlere Geschwindigkeit des Vorganges.

Nr. (14) ist, laut Gleichung (12), so viel wie

$$\mu_r = \frac{v_{r_0} + v_{r_1}}{2}, \tag{15}$$

---

[1]) Näheres: van't Hoff, Ansichten über die organische Chemie **1**, 180.

[2]) Fuhrmann, naturwissenschaftliche Anwendungen der Differentialrechnung; § 14, Gleichung 3.

wenn man mit v_{t_0} die zu r_0, mit v_{t_1} die zu r_1 gehörende Geschwindigkeit bezeichnet. Unter Beachtung des Umstandes, dass die Gleichung (12) eine Gerade bedeutet, wenn v und r als rechtwinklige Koordinaten angesehen werden, kann man das Ergebnis (15) der Anschauung entnehmen.

Wird Nr. (13) in (10) eingesetzt, so erhält man

$$\mu_t = \frac{P}{2(t_1 - t_0)} \left(e^{-\frac{2ct_0}{V}} - e^{-\frac{2ct_1}{V}} \right) \tag{16}$$

als die auf die Reaktionszeiten bezogene mittlere Geschwindigkeit.

Dieser Wert lässt sich, gemäss Gleichung (13), in der Form

$$\mu_t = \frac{v_{t_0} - v_{t_1}}{l v_{t_0} - l v_{t_1}} \tag{17}$$

geben, wobei v_{t_0} und v_{t_1} die zu t_0 und t_1 gehörenden Reaktionsgeschwindigkeiten sind (und l den natürlichen Logarithmus bedeutet).

§ 3. Beziehungen zur Mechanik.

Unter der mittleren Geschwindigkeit einer Bewegung versteht man in der Mechanik bekanntlich diejenige Geschwindigkeit, welche vorhanden sein müsste, wenn der Weg s in der Laufzeit t gleichförmig (mit unveränderlicher Schnelle) zurückgelegt werden sollte.

Es ist also jener auf die Zeit bezogene Mittelwert, welcher m_t heissen möge, definiert durch die Gleichung

$$m_t = \frac{1}{t_1 - t_0} \int_{t_0}^{t_1} v \, dt, \tag{18}$$

wobei t_0 die Zeit des Anfanges, t_1 die des Endes der Bewegung bezeichnet und v die durch eine Gleichung von der Form

$$v = \varphi(t) \tag{19}$$

gegebene Geschwindigkeit.[1])

Diese Gleichungen (18) und (19) stimmen überein mit denen, welche unter (10) und (7) vorausgegangen sind.

Hingegen würden den unter (6) und (1) stehenden Werten in der Mechanik die Gleichungen

$$m_s = \frac{1}{s_1 - s_0} \int_{s_0}^{s_1} v \, ds, \tag{20}$$

$$v = f(s) \tag{21}$$

[1]) Man vergl.: Schell, Theorie der Bewegung und der Kräfte **1**, 193, § 8 der zweiten Auflage.

entsprechen, in welchen m_s den auf den Weg (statt auf die Zeit) bezogenen Mittelwert der Geschwindigkeiten bezeichnet.

Beispielsweise giebt, für den freien Fall ohne Anfangsgeschwindigkeit, bezüglich der ersten t Zeiteinheiten, die Gleichung (20) den Wert

$$m_s = \frac{1}{s}\int_0^s \sqrt{2gs}\,ds = \frac{2}{3}\sqrt{2gs}; \tag{22}$$

hingegen hat man nach (18):

$$m_t = \frac{1}{t}\int_0^t gt\,dt = \frac{1}{2}gt. \tag{23}$$

Die eine mittlere Geschwindigkeit ist also hier zwei Drittel, die andere nur die Hälfte der Endgeschwindigkeit.

Von der durch die Gleichung (20) gegebenen Begriffserklärung der mittleren Geschwindigkeit einer Bewegung macht aber, wie gesagt, die Mechanik fast gar keinen Gebrauch. Daraus folgt jedoch nicht, dass die Chemie die durch Nr. (6) ausgesprochene Definition der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit auch unbenutzt lassen müsse.

Man hat nämlich bezüglich der Analogien, welche zwischen der Geschwindigkeit eines chemischen Vorganges und derjenigen einer Bewegung bestehen, immer das Folgende, von vielen hervorragenden Chemikern, insbesondere von Ostwald, oft ausgesprochene zu beachten: Die chemische Geschwindigkeit hat nicht, wie die mechanische, die Eigenschaft, bei aufhörender Ursache unverändert fortzudauern; sie ist stets der Ursache proportional und verschwindet mit ihr. Konstant fortbestehende Kräfte erzeugen bei chemischen Vorgängen konstante Geschwindigkeiten, was zu den betreffenden in der Mechanik obwaltenden Verhältnissen im Gegensatze steht. Bestimmt durch die wirksamen Mengen der reagierenden Stoffe, lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit zwar als Funktion der Zeit ausdrücken, indem man jene Mengen als Zeitfunktionen darstellt, hängt aber, ihrem eigentlichen Wesen nach, nicht von der Zeit ab, sondern von den Stoffmengen.

Es ist aus diesen Gründen ratsam, zu beachten, dass die mittlere Geschwindigkeit eines chemischen Vorganges sowohl durch die Gleichung (6), als auch durch die Gleichung (10) definiert werden kann, man nämlich die erste dieser beiden Begriffserklärungen zu benutzen hat, wenn auf die Mengen der erzeugten Stoffe Bezug genommen werden soll, die zweite, wenn die verflossenen Zeiten in Betracht zu kommen haben.

Dresden, am 28. September 1889.

Über Elektrolyse gemischter Lösungen.

Von

O. Lehmann.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Durch Elektrolyse gemischter Lösungen von Zink- und Kupfersalzen kann bekanntlich die Legierung beider Metalle, das Messing erhalten werden. Man kann fragen, scheiden sich bei solcher gleichzeitiger Ausfällung zweier Metalle beide übereinander und nebeneinander aus, ist also das elektrolytische Messing nur ein feinkörniges Aggregat von Zink und Kupfer oder ist die Mischung physikalisch homogen, besteht sie aus Mischkrystallen beider Metalle, wie etwa gewöhnlicher Alaun und Chromalaun Mischkrystalle bilden können, oder endlich ist sie eine bestimmt charakterisierte, selbständige chemische Verbindung beider Komponenten nach festem Verhältnis, mit eigenartiger Krystallform und sonstigen physikalischen Eigenschaften?

Speziell bei dem gewählten Beispiel ist die Entscheidung der Frage, der geringen Krystallisationsfähigkeit von Kupfer halber, eine schwierige. In manchen anderen Fällen genügt dagegen schon eine flüchtige Untersuchung mit Hilfe des Mikroskops, um sie mit aller Sicherheit zu lösen.

Im folgenden sind einige Beobachtungen derart mitgeteilt. Als Beobachtungsinstrument diente dabei eine Vorrichtung, wie sie früher[1]) bereits näher beschrieben wurde. Ein Mangel, welcher derselben noch anhaftete, dass nämlich der am Rande des uhrglasförmigen Deckglases sich ansammelnde Wulst von Flüssigkeit infolge des grösseren Querschnittes dem Durchgang des Stromes geringeren Widerstand bot, als die sehr dünne Schicht in der Mitte des Präparats, somit die grössere Menge der Metalldendriten, am Rande herumwachsend, sich der Beobachtung entzog, wurde beseitigt durch Vertiefung des Objektträgers an zwei Stellen, *a* und *b* Figur 1, welche ermöglichte, auch bei Anwendung gewöhnlicher Deckgläser die Elektroden *e*, *f* leicht unterzuschieben, ohne das Deckglas

[1]) O. Lehmann, Molekularphysik **1**, 834.

aufzuheben, was eben vorzugsweise der besondere Vorteil der uhrglasförmigen Deckgläser war.

Um ferner ohne weiteres bei dem gleichen Präparat alle Mischungsverhältnisse durchprobieren zu können, wurden zwei Deckgläser angewandt, so nämlich, dass zunächst in dem einen hohlen Ausschliff *a* des Objektträgers ein Tropfen der einen Flüssigkeit eingebracht wurde, dann ebenso in den andern *b* ein Tropfen der zweiten, nun die Deckgläser aufgelegt und nach Unterschieben der Elektroden zusammengerückt wurden, bis zur Berührung längst der zugekehrten Ränder *c* (Figur 1). Teils durch Diffusion, teils durch nachträgliches Hinundherschieben der Deckgläser bildete sich dort eine Mischzone mit allen möglichen Mischungsverhältnissen aus, durch welche man leicht ein- und denselben Krystall ganz hindurchwachsen und somit seine Änderung beobachten konnte.

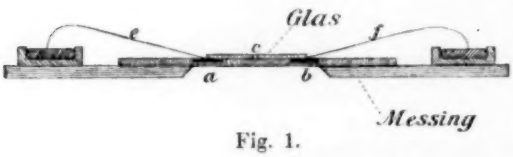


Fig. 1.

1) Zinnchlorür und Chlorzink.

Die Figur 2 zeigt das Aussehen der Metallvegetation an der Übergangsstelle der beiden Lösungen und zwar links die wohl ausgebildeten

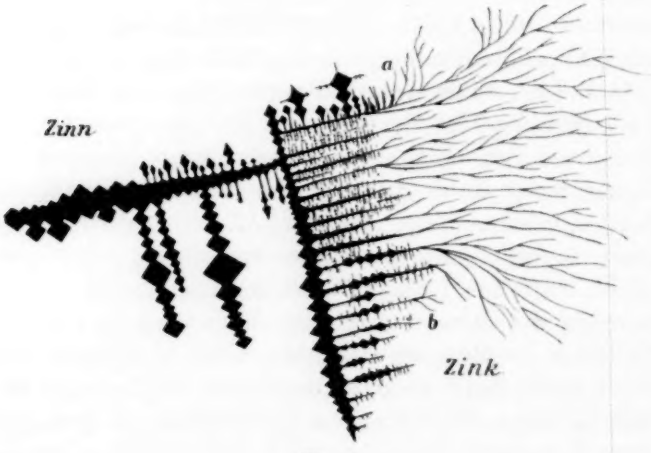


Fig. 2.

tetragonalen Skelette des Zinns, rechts die unregelmässigen Dendriten vom Zink.

Je näher die Zinnskelette gegen die Mischzone heranwachsen, um so feiner und zierlicher bilden sie sich aus, bis schliesslich mit scharfer Grenze die sonderbar gekrümmten, keine regelmässigen Wachstumsrichtungen zeigenden und deshalb leicht davon zu unterscheidenden Dendriten des Zinks sich ansetzen. Nicht immer bildet, wie in der Figur 2, die Grenze zwischen den beiden Metallen eine kontinuierliche Linie (*ab*), sondern es ragen Zinnskelette zwischen die Dendriten des Zinks hinein, wie auch umgekehrt schon zwischen den ersteren sich da und dort Auswüchse von Zink vorfinden, je nachdem Strömungen in der Flüssigkeit die ursprünglichen Konzentrationsverhältnisse während des Wachstums der Krystalle verschieben. Jedenfalls dürfte aber aus dieser Beobachtung zu schliessen sein, dass Zinn und Zink weder zu Mischkrystallen noch zu einer chemischen Verbindung sich zusammenlagern, sondern nebeneinander auskrystallisieren.

Nach der gewöhnlichen Theorie der Elektrolyse sollte sich an eine Elektrode jedes Metall gleich gut ansetzen, welches auch das Metall der Elektrode selbst sein mag. Man sieht, dass dies in Wirklichkeit nicht zutrifft, dass vielmehr an eine Zinnelektrode sich leichter Zinn, an eine Zinkelektrode sich leichter Zink ansetzt.

Diese Thatsache findet eine einfache Erklärung, wenn man, wie ich es aus anderen Gründen bereits früher gethan habe,[1]) annimmt, dass die Moleküle der sich ausscheidenden Metalle sich nicht direkt an die Elektroden anlagern, sondern in der Flüssigkeit gelöst bleiben und die Ausscheidung des Metalls, wenigstens wenn sie im krystallinischen Zustande stattfindet, ganz so wie in den übrigen Fällen eine Ausscheidung aus übersättigter Lösung ist, wodurch denn auch die eigenartige Form der Krystalle, speziell ihre Neigung zur Bildung von Dendriten nach den am anderen Orte ausgeführten Prinzipien[2]) ihre Erklärung findet. Eine vom Strome durchflossene Salzlösung wäre hiernach in der Nähe der negativen Elektrode als übersättigte Lösung des zur Ausscheidung kommenden Metalls zu betrachten.

2) Zinnchlorür und Cadmiumchlorid.

Dieser Fall eignet sich insofern besser, als der vorige, zur Untersuchung, weil auch das Cadmiumchlorid deutlich erkennbare Krystalle liefert, welche in einfachster Form sechseckige Tafeln sind, indess nicht dem hexagonalen System, sondern dem monosymmetrischen oder asymme-

[1]) O. Lehmann, Molekularphysik **1**, 844.
[2]) O. Lehmann, Molekularphysik **1**, 337.

trischen angehören dürften, was sich nur durch Messungen an grösseren Exemplaren entscheiden lässt. Beim Durchwachsen der Zinnskelette durch die Mischzone sieht man plötzlich, wie Fig. 3[1]) zeigt, Äste nach anderen Richtungen ausfahren, welche nicht mehr wie diejenigen des Zinns Winkel von 90° oder 45° mit einander bilden, sondern solche von ca. 120°

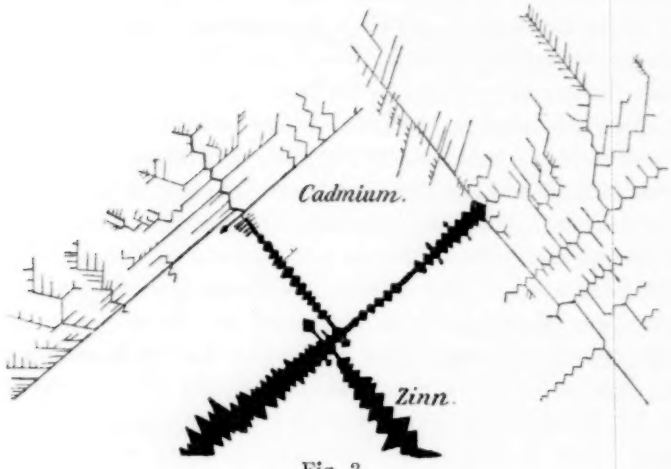


Fig. 3.

oder 60°. Es sind offenbar Skelette von Cadmiumkrystallen, da sie beim Fortwachsen in die reine Cadmiumlösung[2]) hinein keine erhebliche Änderung mehr erleiden, ausser, dass sie plumper und massiger werden, wie ja auch die Zinnskelette in der reinen Zinnlösung weit massiger und weniger reichlich verzweigt erscheinen, als in der durch Beimischung der Lösung des Cadmiumsalzes verdünnten Lösung. Dieses Verhalten weist wieder darauf hin, dass das Metall in der Nähe der wachsenden Krystalle gelöst ist, da auch bei gewöhnlichen Lösungen Verminderung der Löslichkeit bei gleichbleibender Wachstumsgeschwindigkeit die Feinheit und reichere Ausbildung der Krystallskelette befördert.

Was nun den vorliegenden Fall ganz besonders interessant macht, ist, dass die Cadmiumkrystalle, wenn auch nicht immer, so doch, namentlich bei langsamer Ausscheidung, sich regelmässig orientiert an die Zinnkrystalle ansetzen, so nämlich, dass die Hauptwachstumsrichtung mit

[1]) Nach einer mittelst des Zeichenprismas gemachten Aufnahme gezeichnet.

[2]) Es ist nicht zweckmässig, ganz konzentrierte Lösungen der beiden Salze zu nehmen, die Erscheinungen lassen sich wegen besserer Ausbildung der Skelette leichter bei mässig verdünnten Lösungen wahrnehmen.

derjenigen der Zinnkrystalle übereinstimmt. Ähnliche Fälle bei Krystallisation aus Lösungen sind in grosser Anzahl bekannt[1]) und man dürfte desshalb wohl auch in dieser Erscheinung eine Bestätigung unserer Annahme finden, dass die elektrolytische Ausscheidung im Prinzip ebenfalls nur eine Ausscheidung aus (übersättigter) Lösung ist, wenigstens soweit sie eine krystallinische ist.

3) Silbernitrat und Quecksilbernitrat.

Silber und Quecksilber bilden ein als besondere chemische Verbindung wohlcharakterisiertes Amalgam, welches auch in der Natur in schönen Krystallen des regulären Systems auftritt. Es erschien von Interesse, ob bei Elektrolyten gemischter Lösungen dieses Amalgam direkt zur Ausscheidung kommt oder ob es sich nachträglich erst bildet, oder, gar nicht wie denn die Herstellung desselben direkt aus Silber und Quecksilber eine mühsame ist, obschon das Silber vom Quecksilber gut benetzt wird. Das Ergebnis des Versuchs ist in Figur 4 (schematisch) dargestellt.

Auf der Seite der Silberlösung, wo sich die Kathode befinden soll, sieht man Silberskelette sich ausscheiden, welche, ebenso wie diejenigen des Cadmiums, an hexagonale Formen erinnern, indess wahrscheinlich einem anderen System von geringerem Grade der Symmetrie angehören. Beim Fortwachsen in die Mischzone hinein setzen sich an sie plötzlich ganz anders aussehende, offenbar oktaedrische Skelette an, die jedenfalls aus Amalgam bestehen und erst wenn diese nahezu die reine Quecksilberlösung erreicht haben, sieht man da und dort Tröpfchen von Quecksilber auftreten, welche sich wie Wassertropfen an benetzbaren Körpern an den Krystallen entlang ziehen, aber in dem Masse als sie grösser werden, dieselben auflösen, so dass man fortwährend Bewegung in der Masse sieht, bedingt dadurch, dass die Tropfen, sobald sie beim Zusammenbrechen der korrodierten Skelette ihre Stütze verloren haben, sich, der Wirkung der Oberflächenspannung folgend, kugelförmig zusammenziehen und dabei die noch übrigen Reste der ursprünglichen Skelette mitnehmen und aus ihrer

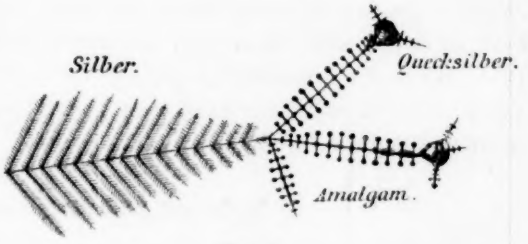


Fig. 4.

[1]) Siehe O. Lehmann, Molekularphysik **1**, 393 u. ff.

Lage verschieben. Man kann also sagen, dass sich das Amalgam direkt ausscheidet, und dass es sich sowohl gegenüber dem Silber wie gegenüber dem Quecksilber wie ein ganz fremdes drittes Metall verhält, dass also die Lösung in der Nähe der wachsenden Krystalle in der Mischzone sowohl Silber wie auch das fertige Amalgam in sich enthält.

Der Bequemlichkeit halber kann man hier wie auch in anderen Fällen sich einer einfacheren Methode bedienen, um eine Mischung der beiden Lösungen herzustellen. Man kann nämlich nur ein Deckglas verwenden und in die Mitte eines Tropfens von Quecksilbernitratlösung ein Stückchen von feinem Silberdraht *a* einbringen, wie Figur 5 zeigt. Letzterer dient als sekundäre Elektrode und löst sich beim Durchgang des Stromes an dem der Kathode zugewandten Ende auf, so dass sich nun von selbst inmitten der Quecksilberlösung eine Quantität von Silberlösung bildet. Kehrt man nun die Richtung des Stromes um, so schiessen sofort von dem angegriffenem Ende des Silberdrahtes Silberdendriten aus, an welche sich dann in eben beschriebener Weise die Amalgamskelette ansetzen. Durch mehrmalige Wiederholung der Stromumkehr kann man die silberhaltige Zone rasch immer mehr und mehr verbreitern.

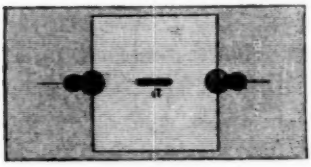


Fig. 5.

4) Bleinitrat und Baryumnitrat.

Mischungen von Salzen der schweren Metalle mit solchen der Alkalien bieten wenig bemerkenswertes, insofern die Metallausscheidung bei Eintritt in die andere Salzlösung durch Bildung von Wasserstoffblasen gestört und weitere Beobachtung unmöglich gemacht wird.

Grenzt eine Bleinitratlösung an eine solche von Baryumnitrat, so scheidet sich bei geringer Stromdichte und genügender Konzentration der Bleilösung eine blätterartige Modifikation von Blei aus, welche ähnlich wie die Skelette von Cadmium hexagonalen Habitus besitzt und vom Bleibaum her, dessen Krystallflitter ausschliesslich aus dieser Modifikation bestehen,[1]) allgemein bekannt ist.

Sobald diese in die barythaltige Zone hineinwachsen, tritt plötzlich eine Änderung der Krystallform ein, insofern nun das Wachstum in sehr

[1]) Sie bildet sich wohl infolge des grösseren Widerstandes und der dadurch bedingten Verminderung der Stromintensität leichter aus Bleizucker- als Bleinitratlösung.

zierlichen, oktaedrischen (regulären) Skeletten stattfindet, welche sich, ab und zu regelmässig orientiert (nämlich mit Übereinstimmung der Hauptwachstumsrichtungen), an die Krystalle der blättrigen Modifikation ansetzen. Schliesslich umgeben sie sich in einiger Entfernung mit einem (im durchfallenden Licht bräunlich erscheinenden) Niederschlag von Barythydrat, welcher eine zusammenhängende Haut bildet, die, allen wachsenden Krystallspitzen entsprechend, mit glockenartigen Ausstülpungen besetzt ist.

Karlsruhe, den 10. Oktober 1889.

Studien zur Praxis der Bestimmung des Molekulargewichts aus Dampfdruckerniedrigungen.

Von

Ernst Beckmann.

(Mit 6 Holzschnitten.)

Nachdem ich vor Jahresfrist[1]) gezeigt habe, wie die Raoultsche Gefriermethode im chemischen Laboratorium zweckmässig gehandhabt wird, teile ich im nachfolgenden eine Untersuchung mit, welche den Zweck hatte, auch die Raoultsche Bestimmung des Molekulargewichts aus Dampfdruckverminderungen der Praxis des Laboratoriums dienstbar zu machen.

Schon früher[2]) wurde in einer vorläufigen Mitteilung darauf hingewiesen, dass besonders vorteilhaft aus Siedepunktserhöhungen das Molekulargewicht abgeleitet werden kann.

Im nachfolgenden werde ich mich aber nicht nur mit näheren Ausführungen über dieses Verfahren beschäftigen, sondern auch die Erfahrungen berücksichtigen, welche bei den Versuchen zur Ausbildung der Raoultschen Methode nach anderen Richtungen hin gesammelt worden sind.

Herrn Prof. Dr. W. Ostwald bin ich für die lebhafte Anteilnahme an dieser Arbeit und vielfache fördernde Ratschläge zu grösstem Danke verpflichtet.

Bereits im Jahre 1870 ist von Guldberg[3]) auf Grund der mechanischen Wärmetheorie erkannt worden, dass zwischen den Erniedrigungen des Gefrierpunktes und Dampfdruckes Proportionalität besteht. Zu demselben Ergebnis gelangte Raoult auf empirischem Wege.[4]) Die gefundenen Gesetzmässigkeiten wurden von van't Hoff[5]) und bald darauf von

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 638 und 715. [2]) Diese Zeitschr. **3**, 606.

[3]) Comptes rendus **70**, 1349. [4]) Comptes rendus **87**, 167. 1878; daselbst **103**, 1125. 1886; daselbst **104**, 976 und 1430. 1887; daselbst **105**, 857. 1887. Ann. de Chimie et de Physique (6) **15**, 375. 1888; diese Zeitschr. **2**, 353. 1888; Comptes rendus **107**, 422. 1888. [5]) Diese Zeitschr. **1**, 481. 1887.

Planck[1]) thermodynamisch begründet.[2]) In seiner allgemeinsten Fassung lautet das Gesetz für die Verminderung des Dampfdruckes eines Lösungsmittels durch einen nichtflüchtigen Stoff: Bei gleicher, aber beliebiger Temperatur verhält sich die Verminderung des Dampfdruckes, $f - f'$, zum Dampfdruck des Lösungsmittels, f, wie die Anzahl der Moleküle des gelösten Körpers, n, zur gesamten Anzahl der Moleküle, $n + N$:

$$f - f' : f = n : n + N.$$

Die Anzahl der Moleküle ergiebt sich bei Division der Gewichtsmengen, g und G, durch die Molekulargewichte, m und M, woraus folgt:

$$f - f' : f = \frac{g}{m} : \frac{g}{m} + \frac{G}{M}.$$

Werden in dieser Gleichung G, M, g als bekannt vorausgesetzt, so ergiebt sich m, das Molekulargewicht des gelösten Körpers, durch Bestimmung von f und f', den Drucken des Lösungsmittels und der Lösung. Bei 100 g Lösungsmittel und p g gelöster Substanz erhält man nach den erforderlichen Umrechnungen:

$$m = \frac{1}{100} M \frac{f' \cdot p}{f - f'}.$$

Dieser Ausdruck ist von Raoult für ätherische Lösungen von 0° bis 21°, für alkoholische Lösungen von 60° bis 78° als gültig erwiesen.[3]) Obwohl wie bei der Gefriermethode auch hier stark verdünnte Lösungen vom theoretischen Standpunkte aus den Vorzug verdienen, darf man nach Raoult zu annähernden Molekulargewichtsbestimmungen Konzentrationen bis zu 20 g Substanz auf 100 g Lösungsmittel anwenden. Besitzt der gelöste Körper eigene Tension, so muss natürlich die Dampfdruckverminderung zu klein, das Molekulargewicht selbst zu gross ausfallen. Liegt aber der Siedepunkt des Körpers 140° über demjenigen des Lösungsmittels, so ist nach Raoult eine annähernde Bestimmung des Molekulargewichts noch ausführbar.

---

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 577. 1887 und Wied. Ann. **34**, 139.

[2]) Die Theorie der Lösungen ist in ganz allgemein verständlicher Form dargelegt von Prof. W. Ostwald in „Humboldt“ **8**, Heft 1. 1889; siehe auch dessen „Grundriss der allgemeinen Chemie“ 1889.

[3]) Dass die Dampfdruckverminderung bei verschiedenen Temperaturen im gleichen Verhältnis zum Dampfdruck des Lösungsmittels steht und sich proportional mit der Menge des gelösten Stoffes ändert, war für wässerige Lösungen bereits ermittelt von Babo (1847 und 1857), Wüllner (1858—1860), Tammann (1885), Emden (1887).

I. Bestimmung der Dampfdrucke durch Messung.

A. Anwendung der Barometerleere.

Fast ausnahmslos hat Raoult die Dampfdrucke des Lösungsmittels und der Lösung nach der Daltonschen Methode durch direkte Messung in der Barometerleere über Quecksilber bestimmt.[1]) Die Flüssigkeiten werden vermittelst angeschmolzener Kapillaren eingefüllt und durch Aufkochen mit nachfolgendem Auf- und Wiederzuschmelzen der Kapillaren von gelösten Gasen möglichst befreit. Von drei nebeneinander aufgestellten Barometerröhren ist die erste mit dem Lösungsmittel, die zweite mit der Lösung beschickt, die dritte giebt den Barometerstand an. Die Ablesung geschieht vermittelst Kathetometer.

Fig. 1.

Oberer Teil einer Messröhre mit Stöpselhahn.

Zur Vereinfachung dieses Verfahrens für Näherungsbestimmungen habe ich die Kapillare durch den abgebildeten Stöpselhahnverschluss (Fig. 1) mit Quecksilberdichtung ersetzt. An Stelle der langen Barometerröhren treten Röhren von 30 cm Länge, die auf dem Glase in Millimeter geteilt und zu Dreien nebeneinander durch ein Wasserbad geführt werden. Dieselben münden in die Dreiteilung ⊔⊔ eines Rohres, welches andererseits durch einen entschwefelten Gummischlauch mit einem auf und nieder beweglichen Quecksilbergefäss in Verbindung steht. In die erste Röhre kommt Äther, das wichtigste der zu berücksichtigenden Lösungsmittel, in die zweite die ätherische Lösung eines Körpers von bekanntem Molekulargewicht, Naphtalin, in die dritte die ätherische Lösung des zu untersuchenden Körpers.

Die Ausführung der Bestimmung ist sehr bequem. Zum Austreiben gelöster Gase senkt man das Quecksilbergefäss bei geschlossenem Stöpselhahn; durch Heben des Quecksilbers und Öffnen des Hahnes werden sie entfernt. Nach Ablesung der Druckdifferenzen unter den von Raoult angegebenen Vorsichtsmassregeln und geeignetem Heben des Quecksilbergefässes werden die Stöpselhähne entfernt. Auftretende Niveaudifferenzen ergeben die Korrekturen für Depressionen durch Kapillarität und die Flüssigkeitsschicht. Ein Vergleich der durch Naphtalin bewirkten Depression mit der durch den gelösten Körper hervorgebrachten ergiebt in einfachster Weise das gesuchte Molekulargewicht.

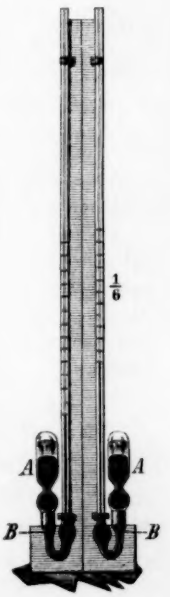
[1]) Vergleiche insbesondere diese Zeitschr. **2**, 353. Neuestens (Journal de Physique (2) **8**, 1. 1889) hat Raoult sein Verfahren wieder etwas abgeändert.

Versuche. Temperatur 20°.

Versuchslösungen 10 Substanz + 100 Äther		Vergleichslösung 10 Naphtalin + 100 Äther.	Molekulargewicht	
	Depression	Depression	Gefunden	Normalwert
Äthylbenzoat	20·9 mm	23·5	144	150
Benzoësäure	23·0 „	23	128	122
Anilin	32·1 „	25·0	99·7	93
Kampfer	22·5 „	24·5	139	152
Naphtalin	—	—	—	128

Aber auch in dieser Form ist die Methode für die Praxis nicht allzu geeignet. Der anzuwendende Äther muss frisch über Natrium destilliert werden, da ein Aufbewahren ihm sehr bald die Eigenschaft erteilt, Quecksilber anzugreifen und schmierend zu machen. Sodann werden die Ablesungen leicht unsicher durch den grossen Einfluss, welchen Änderungen von Temperatur und Oberflächenkonzentration der Lösungen auf die Tension ausüben. Solche Änderungen treten aber bei jeder Kompression oder Dilatation des Dampfes unvermeidlich ein und besonders im letzteren Falle ist der Ausgleich ein sehr langsamer.[1]) Trotzdem durch Anwendung einer Vergleichslösung die Fehler zum grossen Teil ausgeglichen werden, lassen sich doch nur nach längerer Übung zuverlässige Zahlen erhalten.

Fig. 2.



Doppelvaporimeter.

B. Anwendung des Vaporimeters.

Um den vorhin erwähnten lästigen und leicht zu Irrtümern führenden Konzentrationsänderungen aus dem Wege zu gehen, habe ich das von Geissler für Alkoholbestimmungen konstruierte Vaporimeter zu den Versuchen herangezogen. In Fig. 2 ist der allein zur Verwendung kommende Hauptteil dieses Instrumentes zweimal vertreten.

Bekanntlich wird die Füllung so vorgenommen, dass man den abnehmbaren weiteren Teil *A* nach dem Umkehren bis zur Kugel mit Quecksilber, sodann diese mit der zu prüfenden Flüssigkeit füllt, unter der Vorsicht, durch wiederholtes Neigen die Luft von den Wandungen zu entfernen. Die nun aufgesetzte

[1]) Vgl. Tammann, Wied. Ann **32**, 683. 1887.

weite Kapillare *B* dient nach dem Aufrechtstellen des Apparates als Steigrohr. Ersetzt man die Geisslersche Alkoholskala durch eine Millimeterteilung, so ergiebt die Niveaudifferenz zwischen dem Quecksilber des weiteren und engeren Teiles des Apparats nach der erforderlichen Reduktion die Abweichung vom Atmosphärendruck.

In dem abgebildeten Doppelapparat ist das eine Gefäss zur Aufnahme des als Lösungsmittel dienenden Äthers, das andere zur Aufnahme der Lösung bestimmt. Vor der Beobachtung taucht man die Vorrichtung in ein grosses Gefäss mit Wasser, welches genügend erwärmt ist, um das Aufsteigen des Quecksilbers in den Bereich der Skala zu veranlassen und liest die Quecksilberhöhen ab, sobald sie sich durch Rühren und Schütteln nicht mehr ändern. Die Einstellung erfolgt in vorteilhaftem Gegensatz zu ersterem Verfahren sehr rasch und genau. Eine Bestimmung der Temperatur ist nur für die Barometerkorrektion erforderlich und braucht nicht sehr genau zu sein.

Die nachfolgenden Resultate mögen zeigen, dass auf diese Weise brauchbare Zahlen erhalten werden können.

Versuche. Temperatur 36·2°.

	Gramm Substanz auf 100 g Äther	Dampfdruck der Lösung (f')	Depression ($f-f'$)	Molekulargewicht	
				Gefunden	Normalwert
Äthylbenzoat	10·36	841·1 mm	45·5 mm	142	150
„	13·81	821·5 „	59·5 „	141	„
Benzoësäure	7·333	842·9 „	39·0 „	117	122
Kampfer	7·034	853·8 „	29·0 „	153	152
Anilin	7·238	835·8 „	52·5 „	85·3	93
Nitrobenzol	7·945	844·3 „	47·5 „	105	123
Naphtalin	16·58	796·6 „	89·5 „	109	128

Im Laufe der Zeit hat sich aber herausgestellt, dass auch bei diesem Verfahren grobe Täuschungen möglich sind. Eine Hauptschuld trägt daran das grosse Absorptionsvermögen des Äthers (Schwefelkohlenstoff und Chloroform verhalten sich ähnlich) für Luft.

Druckschwankungen des Äthers infolge von Gasgehalt.

Beobachtungstemperatur 36·2°. Als Druck ist des bequemeren Vergleichs halber nur der Überdruck über den normalen Barometerstand angegeben.

	Druck in mm
I) Reinster über Natrium destillierter Handelsäther aus einer zehn Liter fassenden nahezu gefüllten Flasche	97
Ia) Derselbe nach mehrstündiger Berührung mit viel Luft . . .	102

	Druck in mm
II) Äther I frisch über Natrium destilliert.	
1. Fraktion	84
2. „	74·5
3. „	73·5
4. „	78·5
IIa) Nach 15stündigem Stehen unter Luftzutritt.	
1. Fraktion	105
2. „	105
3. „	104
4. „	104
III) Fraktion 2 nach achttägigem Aufbewahren	97
IIIa) Nach Behandlung mit Natriumdraht in der Kälte, wodurch eine reichliche, sehr bald wieder aufhörende Gasentwicklung veranlasst wird	98
IIIb) Nach dem Auskochen und Wiedererkalten bei Luftabschluss	53

Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton werden in ihren Drucken ganz ähnlich durch Luftgehalt beeinflusst.

Der Luftgehalt ändert sich so leicht, dass einige Geschicklichkeit dazu gehört, in beide Vaporimeter bei Einfüllung desselben lufthaltigen Äthers einen gleichen Quecksilberstand zu erzielen. Noch schwieriger ist dies aber bei teilweise oder ganz durch Kochen von Luft befreitem, unter Luftabschluss erkalteten Äther zu erreichen, so dass von dessen Anwendung ganz abgesehen werden muss.

Da beim Auskochen von Äther in der Barometerleere derselbe während des Abkühlens mit der ausgetriebenen Luft in Berührung bleibt, ist auch bei dem ersteren Verfahren an deren vollkommene Beseitigung nicht zu denken. Der Einfluss lässt sich aber dort durch Vergrösserung des Dampfvolumens herabmindern.

II. Bestimmung der Dampfdrucke durch Wägung.

Um einer Beeinflussung der Messungen durch den Luftgehalt des Lösungsmittels sowohl, als auch durch eine Änderung der Oberflächenkonzentration aus dem Wege zu gehen, habe ich mich der insbesondere unter W. Ostwalds Leitung[1]) ausgebildeten Methode zugewandt, nach welcher, statt einer direkten Messung der Dampfdrucke, die an ein bestimmtes Volumen Luft bei bekannter Temperatur und bekanntem Barometerstande abgegebenen, den Dampfdrucken proportionalen Dampfmengen durch Wägungen ermittelt werden.

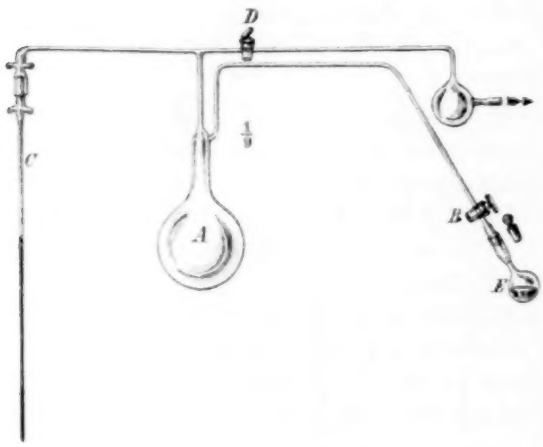
[1]) J. Walker, diese Zeitschr. **2**, 602; vergl. auch Tammann, Wied. Ann. **33**, 322 und diese Zeitschr. **2**, 436.

Inzwischen ist durch Will und Bredig[1]) das Verfahren in ähnlicher Form, wie es im Ostwaldschen Laboratorium von Walker für wässerige Lösungen benutzt wurde, mit gutem Erfolg für alkoholische Lösungen zur Anwendung gekommen. Versuche mit Äther scheiterten an nicht näher angegebenen theoretischen wie praktischen Schwierigkeiten.

Da dies Verfahren den Bedürfnissen des Laboratoriums noch nicht völlig gerecht zu werden schien, wurde es für ätherische Lösungen in der folgenden Weise abgeändert.

Nachdem der im Wasserbade andauernd auf etwa 50° erwärmte Kolben *A* (Fig. 3) bei geschlossenem Hahn *B* an der Wasserluftpumpe evakuiert ist, bis das Quecksilber des Manometers *C* eine bestimmte Marke erreicht hat, schliesst man die Luftpumpe durch den Hahn *D* ab und fügt unter Dichtung mit etwas syrupdicker Phosphorsäure das mit Lösungsmittel — Äther — beschickte tarierte Kölbchen *E* an. Dasselbe wird in einem grossen Gefäss mit Wasser auf eine bequem völlig konstant zu haltende Temperatur von 15° bis 20° gebracht und mit dem evakuierten Teile des Apparats in Verbindung gesetzt. Wenn sich der Stand des Barometers nicht mehr ändert, wird die Temperatur des Kölbchens auf $^1/_{100}$ Grad genau abgelesen und nach Schliessen des Hahns *B* sein Gewichtsverlust bestimmt.

Fig. 3.



Apparat zur Bestimmung der Dampfdrucke durch Wägung.

Nach Verdrängung des im Apparat vorhandenen Ätherdampfes durch trockene Luft, lässt man unter den gleichen Verhältnissen, insbesondere der gleichen Temperatur (deren genaue absolute Höhe nicht in Betracht kommt), Äther aus der zu untersuchenden Lösung abdunsten.

Um sichere Resultate zu erhalten, erwies es sich als zweckmässig, das Kölbchen mit Äther bezw. ätherischer Lösung vor dem eigentlichen Versuch einmal zu evakuieren.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1084. 1889.

Temperatur von A ungefähr 48°.
Manometerstand nach dem Evakuieren 720 mm bei 16° Lufttemperatur.
Temperatur des Kölbchens E 17·35°.

	Gewichtsverlust des Äthers, entsprechend f	Gewichtsverlust der Lösung entsprechend f'	Gramm Substanz auf 100 g Äther	Molekulargewicht	
				Gefunden	Normal
Kampfer	1·5754 im Mittel	1·5086	9·42	157	152
Anilin		1·4785	7·74	87	93
Äthylbenzoat		1·4829	11·87	141	150

Nebenher mag erwähnt sein, dass man bei Kenntnis des Volumens von A und des Manometer- wie Barometerstandes neben dem Gewicht der verdunsteten Substanz über alle Daten zur Berechnung ihrer Dampfdichte verfügt.

III. Bestimmung des Molekulargewichts aus Siedepunktserhöhungen.

Alle oben besprochenen Verfahren zur Bestimmung des Molekulargewichts werden fast in jeglicher Beziehung bei weitem übertroffen durch die nun abzuhandelnde Siedemethode. Bei einer siedenden Flüssigkeit fällt der aus einem Luftgehalt sich leicht herleitende Fehler von selbst fort, auch sorgt die Dampfbildung am wirksamsten für eine stete Durchmischung und damit für eine Ausgleichung von Konzentrationsunterschieden. Die missliche Anwendung von Quecksilber wird vermieden und in kürzerer Zeit lassen sich zuverlässigere Resultate erreichen.

Anstatt bei gleicher Temperatur die verschiedenen Dampfdrucke oder die ihnen proportionalen Dampfmengen zu ermitteln, erscheint es auch angängig, die verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, bei welchen Lösungsmittel und Lösung den gleichen Dampfdruck aufweisen. Am bequemsten wählt man diesen gleich dem in kurzen Zeiträumen genügend konstanten Atmosphärendruck, das heisst: bestimmt die Temperaturen, bei welchen Lösungsmittel und Lösung sieden. Je mehr bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels dessen Dampfdruck durch Auflösung einer Substanz vermindert wird, desto mehr muss man die Temperatur steigern, um den höhern Druck und das Sieden wieder herzustellen. Für unsere Zwecke darf angenommen werden, dass zwischen Dampfdruckverminderung und Siedepunktserhöhung Proportionalität besteht.

Bereits 1878 ist von Raoult (a. a. O.) auf die Möglichkeit hingewiesen worden, die Dampfdruckverminderungen, welche das Wasser durch aufgelöste Salze erfährt, aus den Siedepunktserhöhungen abzuleiten. Für die Ermittelung von Molekulargewichten ist aber bis jetzt die Bestimmung von Siedepunktserhöhungen ohne jede Anwendung geblieben.

Raoult stellt noch in seiner jüngsten Arbeit (1889) die barometrische Methode über die Siedemethode und abgesehen von einigen vor nunmehr elf Jahren veröffentlichten Zahlen, welche er als Mittelwerte der nach beiden Methoden gewonnenen Resultate bezeichnet, sind weder von ihm noch Anderen Belege für die Siedemethode mitgeteilt worden.[1])

Der Verwendung dieses Verfahrens steht die allbekannte Schwierigkeit im Wege, genaue Siedepunktsbestimmungen beim Eintauchen des Thermometers in die Flüssigkeit, welches bei Lösungen notwendig ist, zu bestimmen. Siedeverzüge, Wärmestrahlung und Ausbildung von wärmeren und kälteren Strömungen beeinflussen das Thermometer in hohem Masse. Je nachdem man zum schwachen oder lebhaften Sieden erhitzt, sind die Temperaturangaben bis zu Graden verschieden und auch bei gleichmässigem Erhitzen zeigt sich ein Auf- und Niederschwanken des Quecksilberfadens bis zu Decigraden. Diese Übelstände vergrössern sich noch, wenn die Flüssigkeit zu sogenanntem Stossen neigt.

Behufs Erreichung eines regelmässigen Siedens hat Raoult zunächst vorgeschlagen, von eingeführten Elektroden aus eine geringe Gasentwickelung zu unterhalten, kürzlich aber empfohlen, das Thermometergefäss mit Palladiumdraht zu umwickeln, welcher frisch mit Wasserstoff beladen ist.

Beide Mittel vermögen wenig zu leisten, wie aus den grossen Temperaturänderungen bei Änderung der Wärmezufuhr leicht ersichtlich wird. Im zweiten Falle ist es noch besonders misslich, dass die Gasentbindung bald nachlässt und nach Raoults eigenen Angaben schon nach 20 Minuten erlischt. Auch die gewöhnlichen Siedeerleichterungen, Durchleiten eines schwachen Gasstromes, Rauhätzen des Siedegefässes, Einwerfen von Metall, porösem Thon, Speckstein, führen nicht zu brauchbaren Resultaten.

Vermeidung des Stossens. Um zunächst das in manchen Fällen so störende Stossen zu beseitigen, welches durch eine plötzliche reichliche Dampfbildung an der überhitzten Heizfläche veranlasst wird, empfiehlt sich die Anbringung einer oder mehrerer die Wärme besser leitender Stellen im Boden des Siedegefässes. Für den vorliegenden Zweck eignet sich besonders die Durchführung eines dicken Platindrahtes mit Hilfe von Einschmelzglas. Das Sieden findet dann bloss von den durch bessere Wärmeleitung stärker erhitzten Stellen aus und zwar unter Bildung kleiner Dampfblasen ganz gleichmässig statt.

Temperaturregulierung durch Anwendung von Asbest. Gegen den Einfluss von Überhitzungen, Wärmestrahlungen und Wärmeströmungen wird das Thermometer insbesondere beim Arbeiten mit Äther

[1]) Vergl. auch Will und Bredig a. a. O.

und ätherischen Lösungen in sehr hohem Masse geschützt durch eine Umhüllung seines Gefässes mit Asbest. Vorteilhaft bedient man sich des käuflichen Asbestgewebes, welches, mit Platindraht oder Bindfaden um das Gefäss befestigt, Hülsen giebt, die beliebig oft verwendet werden können. Mit der Dicke der Asbestschicht steigert sich die Wirkung.

Schon bei einfacher Umhüllung stellt sich die Temperatur sehr konstant ein und erhält sich Stunden hindurch fast unverändert. Lässt man 30 g bis 40 g Äther im Glaskolben am Rückflusskühler auf einer Asbestschale zunächst vermittelst einer sogenannten Sparflamme, sodann bei voller Flamme eines Bunsenbrenners sieden, so steigt die Temperatur im letzteren Falle um kaum $^1/_{10}$ Grad. Bei doppelter Umhüllung mit Asbest wird diese Steigerung nur ein paar Hundertstelgrade betragen.

Die Wirksamkeit des Asbests hört auf, sobald die ihn umgebende Flüssigkeit, wenn auch nur vorübergehend, aus dem Sieden kommt. Durch Austrocknen an der Luft oder durch Ausglühen wird er wieder belebt.

Offenbar ist die Verwendbarkeit des Asbests in seinem Luftgehalt begründet. Die sich bildenden Luftbläschen werden zu Ausgangsstellen für die Entstehung von Dampfbläschen, welche nach den innneren Schichten des Asbestmantels hin die Temperatur immer mehr auf den wahren Siedepunkt herabdrücken. Bei Abkühlung der Flüssigkeit unter den Siedepunkt löst sich sofort die an den Siedestellen vorhandene geringe Luftmenge auf und damit ist die Wirkung vernichtet. Möglich auch, dass nach stundenlangem Sieden die Luftbläschen ganz durch Ätherdampf ersetzt sind, der nun seinerseits die Dampfbildung von den einmal vorhandenen Siedestellen aus erhält, bis er sich durch Abkühlen kondensiert.

Andere flächenreiche Materialien, wie Glaswolle, Watte, Papier, Schwamm u. s. w. können den Asbest in keiner Weise ersetzen, Meerschaum und ähnliche nicht mit Vorteil.

Durch Heranziehung der angegebenen Mittel ist es möglich, Siedepunktserhöhungen sehr genau zu bestimmen. In dem weiter unten zu beschreibenden Siedekölbchen erhitzt man am Rückflusskühler zunächst reinen Äther zum Sieden, bis die Temperatur konstant geworden ist, bringt sodann die zu prüfende Substanz zur Auflösung, unter der Vorsicht, dadurch das Sieden nicht zu unterbrechen und beobachtet die eintretende Temperatursteigerung.

Da innerhalb der Asbestschicht ein Ausgleich der Konzentration nicht sofort erfolgt, dauert das letzte Ansteigen der Temperatur etwa 15 Minuten bei einfacher, etwa 30 bis 40 Minuten bei doppelter Asbesthülle.

Natürlich wird man unter anderm schon aus Rücksicht auf den nicht

ganz unveränderlichen Atmosphärendruck den Versuch nicht ohne Not in die Länge ziehen und, wenn es angeht, die einfache Hülle wählen.

Eine Reihe von Versuchen hat nun gezeigt, dass es nicht bei allen Substanzen in gleichem Masse leicht gelingt, richtige Zahlen zu erhalten. Während z. B. Naphtalin, Kampher, Äthylbenzoat, Anilin u. a. schon bei einfacher Hülle wiederholt normale Werte lieferten, musste zur Erlangung derselben bei den Dioxybenzolen, der Pyrogallussäure, Salicylsäure, Benzoësäure, dem Benzophenon u. a. eine doppelte Asbestlage angewandt werden.

Versuche über die Ursache des verschiedenen Verhaltens der Verbindungen haben gezeigt, dass auch bei einfacher Asbesthülle die Bestimmung sicher gelingt, wenn man dem Asbest durch ein Diaphragma von Platindrahtnetz zu Hilfe kommt, welches die von der Heizfläche aufsteigende wärmere Strömung vom Thermometer abhält. Den in dieser Zeitschrift (**3**, 607) schon mitgeteilten Resultaten will ich nur wenige hinzufügen.

Gewöhnlicher Atmosphärendruck 755—762 mm; Lösungsmittel: reiner Äther, molekulare Erhöhung = 21°.[1])

	Gramm Substanz auf 100 g Äther	Siedepunktserhöhung	Gefundene molekulare Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Normalwert
Resorcin	1·817	0·340	20·58	112	110
„	2·067	0·377	20·06	115	„
„	2·129	0·399	20·62	112	„
„	1·835	0·356	21·34	108	„
Pyrogallussäure	1·942	0·315	20·43	129	126
Salicylsäure	1·35	0·215	21·98	132	138
„	2·99	0·481	22·20	131	„
„	4·66	0·740	21·91	132	„
Benzophenon, durch Destillation in die Modifikation von 26° Schmelzpunkt verwandelt	2·44	0·270	20·14	190	182
	(Gewöhnliches Benzophenon von 48° Schmelzpunkt führt zu denselben Werten, vergl. a. a. O.)				

Temperaturregulierung durch Anwendung von Füllmaterial. Eine Ersetzung des oben angewandten Drahtdiaphragmas durch mehrere derselben hat ermöglicht, den Asbest ganz fortzulassen und schliesslich ist an Stelle der Drahtnetze mit Vorteil eine Schicht grobkörnigen Füllmateriales (Perlen, Granaten) getreten. Die von der Siedeerleichterung aus gleichmässig aufsteigenden überhitzten Dampfblasen

[1]) Siehe weiter unten.

kommen beim Passieren der Füllschicht reichlich mit der Lösung in Berührung und geben mehr und mehr von der überschüssigen Wärme zur Dampfentwickelung ab. Auf die Leitfähigkeit des Füllmaterials für Wärme kommt es nicht wesentlich an, da schlecht leitende Glasperlen ebensogut wirken, wie solche aus Schmelzglas oder aus metallischem Silber. Auch die Form, ob rund oder eckig, ist nicht von Belang; ebensowenig bedingt es einen merklichen Unterschied, ob innerhalb gewisser Grenzen kleinere oder grössere Perlen verwendet werden.

Vorzugsweise benutze ich seit längerer Zeit die überall leicht beschaffbaren Tariergranaten, nachdem dieselben durch Auslesen und Behandeln mit konzentrierter Salzsäure gereinigt worden sind, oder auch massive farblose Glaskügelchen von etwa 3 mm Durchmesser.

Dieselbe Unempfindlichkeit des Thermometers gegenüber grossen Temperaturunterschieden der Heizfläche, welche eine dicke Schicht von Asbest garantiert, wird durch kein Füllmittel erreicht. Allzu grosse Dichtigkeit desselben führt zu einer stärkeren Überhitzung der sich entwickelnden Dämpfe und aus gleichem Grunde wird auch durch eine Vergrösserung der Schicht über eine gewisse Höhe hinaus hier nicht viel gebessert.

Bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln kann man aber auch mit Füllmitteln sehr leicht völlig sichere Resultate gewinnen.

Vor dem Asbest bieten die Füllmittel den Vorzug, dass sie erstens infolge eines rascheren Ausgleichs der Konzentration sehr schnelle, von Änderungen des Atmosphärendrucks kaum noch beeinflusste Bestimmungen ermöglichen, zweitens auch dann richtige Werte liefern, wenn die Flüssigkeit einmal aus dem Sieden kommt und drittens unbegrenzt und unzweifelhaft für alle in Betracht kommenden Lösungsmittel brauchbar sind.

IV. Ausführliche Beschreibung des für das Laboratorium geeignetsten Verfahrens.[1])

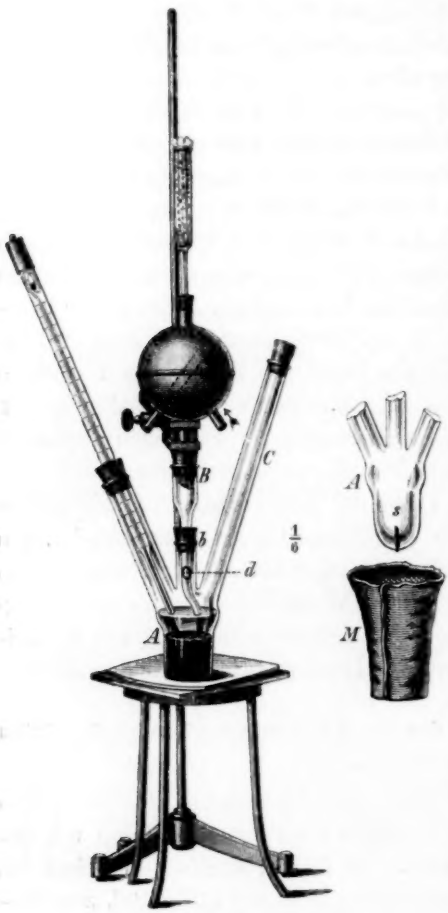
Einrichtung und Beschickung des Apparates. Als Siedegefäss dient das abgebildete Kölbchen *A* (Fig. 4), welches am Boden mit der beschriebenen Siedeerleichterung *s* versehen und dreifach tubuliert ist. Man giebt in dasselbe bis etwa zur halben Höhe das Füllmittel, zum Beispiel Granaten, befestigt mittelst Kork[2]) in dem weiteren Röhrenansatz das Thermometer so, dass es die Granaten fast berührt, im mittleren Tubus *b* das Rückflussrohr *B* in der Weise, dass das Dampfloch *d* als der

[1]) Alle beschriebenen und erwähnten Vorrichtungen können durch die hiesige Firma F. O. R. Goetze bezogen werden.

[2]) Statt der Korke lassen sich erforderlichen Falls leicht Glasschlüsse verwenden.

Weg für die Dämpfe zum Kühler frei bleibt und das untere Ende des Rohres noch etwa 1 cm von den Granaten absteht, damit nicht später durch Aufsteigen von Dampfblasen das Ausfliessen von Flüssigkeit behindert wird. Weiterhin hat man durch Drehung des Rückflussrohres um seine Axe dafür zu sorgen, dass es weder in unmittelbarer Nähe des Thermometers mündet, noch auch das zum Einbringen von Substanz bestimmte Rohr *C* versperrt.

Fig. 4.



Apparat für die Siedemethode.

So vorgerichtet und mit Korken verschlossen, wird der Apparat in ein Becherglas gehängt, bis auf Decigramme oder Centigramme genau tariert und mit so viel Lösungsmittel beschickt, bis das Thermometergefäss ganz eingetaucht ist. Die Flüssigkeit wird dann in dem erweiterten Teil des Kölbchens stehen und, wie es für die Erhaltung einer möglichst gleichmässigen Konzentration wünschenswert erscheint, das untere Ende des Rückflussrohres bedecken. Nachdem auch das Gewicht des eingefüllten Lösungsmittels festgestellt ist, schiebt man um das Kölbchen samt dem unteren Teil der Röhren einen Mantel von Asbestgewebe *M*, welcher den Boden frei lässt, oben aber mit Watte ausgestopft wird und giebt der Vorrichtung die aus der Zeichnung ersichtliche Aufstellung an dem durch ein Chlorcalciumrohr geschützten Soxhletschen Kugelkühler. Das Kölbchen ruht auf einer Asbestplatte. Behufs einer gleichmässigen Erwärmung und zum Schutz der oberen Teile des Apparates gegen Hitze ist über der Heizplatte in geringem Abstande zur Herstellung einer Luftschicht eine zweite

Asbestpappe angebracht, welche einen Ausschnitt für den Boden des Siedegefässes besitzt.[1])

Erhitzung. Als Wärmequelle verwendet man für leichtflüchtige Flüssigkeiten, wie Äther und Schwefelkohlenstoff, die spitze leuchtende Flamme, welche ein Bunsenbrenner nach entfernter Brennerröhre liefert; für höher siedende Substanzen, wie Alkohol, Benzol, Essigsäure, kommt die nichtleuchtende Bunsenflamme zur Anwendung. Eine besonders reichliche Wärmezufuhr verlangen wässrige Flüssigkeiten. Behufs besseren Zusammenhaltens der Wärme ersetzt man hier die Heizplatte durch eine flache Asbestschale, auf welche die Schutzplatte direkt aufgelegt wird.

Wenn auch, wie erwähnt, durch Füllmittel die Siedepunktsbestimmungen nicht ganz unabhängig von der zugeführten Wärmemenge werden, so lässt sich doch dieser Nachteil gegenüber der Asbesthülle dadurch ausgleichen, dass man weniger überschüssige Wärme zuführt und die Flüssigkeit nur eben im Sieden erhält — eine vorübergehende Unterbrechung des Siedens beim Einführen der zu lösenden Substanz ist ja hier ohne Nachteil.

An der Erwärmung des Rückflussrohres und durch die Tropfenbildung am Kühler lässt sich der Grad des Siedens bequem erkennen. Man richtet das Erhitzen im allgemeinen so ein, dass zwar das Rückflussrohr von Dämpfen erfüllt ist, diese aber nur in dem Masse in den Kühler aufsteigen, dass je nach der Flüchtigkeit alle 5 bis 10 bis 15 Sekunden oder noch seltener ein Tropfen abfällt. Man wird finden, dass alsdann das Thermometer in reinem Lösungsmittel und dessen Dampf dieselbe Temperatur anzeigt.

Bei dem besonders schwer zu verdampfenden Wasser erkennt man ein genügendes Erhitzen besser daran, dass die mit mangelhaftem Sieden verbundenen kleinen Temperaturschwankungen aufhören. Die Siedetemperatur ist hier erreicht, wenn die heissen Dämpfe in den sichtbaren Teil des Rückflussrohres aufzusteigen beginnen.[2])

Der Soxhletsche Metallkühler, welcher beim Arbeiten mit Asbesthülle insbesondere wegen seiner intensiven Wirkung Verwendung findet,

[1]) Wenn die Heizstelle schadhaft zu werden beginnt, legt man Stückchen Asbestpapier auf.

[2]) Dass von dem zur Siedeerleichterung eingeschmolzenen Platindraht aus sich bei stärkerem Erhitzen Sprünge ins Schmelzglas bilden, ist nie beobachtet worden. Auch vom Schmelzglas nach dem gewöhnlichen Kolbenglas entstehen Risse erst dann, nachdem lange Zeit mit höher siedenden Lösungsmitteln gearbeitet worden ist. Die Dauer der Siedegefässe wird bedeutend erhöht, wenn man die Umgebung des Platindrahts durch Belegen mit etwas Glaswolle vor einem Ritzen durch das anschlagende Füllmittel bewahrt.

sich übrigens auch durch grosse Handlichkeit und Dauerhaftigkeit sehr empfiehlt, kann hier zumeist durch einen Liebigschen Glaskühler ersetzt werden. Dies geschieht in allen Fällen, wo die Dämpfe Metall angreifen würden.

Für die genaue Einstellung der Flammenhöhe ist ein Präzisionsgashahn zwar nicht notwendig, aber äusserst bequem. Der Hahn trägt eine gezahnte Kreisscheibe, welche durch eine Schraube ohne Ende gedreht wird. Natürlich erscheint es wünschenswert, dass während des Versuchs die Flammenhöhe sich nicht wesentlich ändert. Dieserhalb wird der Brenner mit Schornstein versehen, etwaige Zugluft durch einen Schirm abgehalten und eine grössere Änderung des Gasdruckes vermieden. Mit Rücksicht auf die Zunahme des Druckes in der Leitung am Nachmittag und Abend wird man die Bestimmungen gern Vormittags ausführen. Der Einfluss des Gasdrucks lässt sich etwas herabmindern, wenn man durch Zusammenpressen des Zuleitungsschlauches mit einem Quetschhahn den Druck der Leitung zum grossen Teil fortnimmt. Besonders beim Arbeiten mit leichtsiedenden Lösungsmitteln, wie Äther, genügen diese Vorsichtsmassregeln.

Grosse Bequemlichkeit und Vorteile bietet besonders für schwersiedende Flüssigkeiten die Anwendung eines Membran-Gasdruckregulators nach S. Elster. Die Flamme wird dadurch von den Druckschwankungen in der Hauptleitung, den Zuckungen beim Wechseln der Kammern des Gasmessers, wie auch dem wechselnden Gasverbrauch im Laboratorium unabhängig. Den überschüssigen Druck der Leitung kann man hier durch Verschieben eines Laufgewichts leicht nach Belieben beseitigen. Auf einen bestimmten Gaskonsum justierte Regulatoren sind natürlich nicht anwendbar.[1])

Siedepunkt des Lösungsmittels. Bei der Beobachtung des Siedepunkts des Lösungsmittels kommt es viel weniger darauf an, die absolute Temperatur kennen zu lernen, als eine sichere Grundlage für die folgende Beobachtung der Siedepunktserhöhung zu gewinnen. Für die Versuche eignet sich deshalb das bereits bei der Gefriermethode von mir mit Vorteil verwendete, bei beliebiger Temperaturhöhe brauchbare Thermometer, dessen Skala mit willkürlicher Bezifferung versehen, aber in Fünfzigstel oder Hundertstel genaue Celsiusgrade geteilt ist.

Um ein Arbeiten mit thunlichst geringen Flüssigkeitsmengen zu ermöglichen und das Thermometer bis 360° bequem brauchbar zu machen,

[1]) Präzisionshahn und Gasdruckregulator können im Laboratorium so vielseitige und wertvolle Dienste leisten, dass deren Anschaffung bei weitem nicht nur für die in Rede stehende Methode gemacht wird.

habe ich eine Verkleinerung des Quecksilbergefässes angestrebt. Der hiesige Glastechniker Herr F. O. R. Götze fertigt jetzt zuverlässige, bei allen Temperaturen gleich gut anwendbare Thermometer, welche bei bequemer Fünfzigstelgradteilung ein Quecksilbergefäss von nur 17 mm Länge und 6 mm Durchmesser besitzen.[1])

Bekanntlich erhält man leicht kleine Abweichungen in den Angaben eines Thermometers, wenn auf dieselbe Temperatur das eine Mal erwärmt, das andere Mal abgekühlt wird. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, die Ablesungen immer nach einem Ansteigen des Quecksilberfadens vorzunehmen. Hat man das Lösungsmittel behufs Zeitersparnis mit grosser Flamme ins Kochen gebracht, so wird durch kurzes Entfernen derselben zunächst etwas unter den Siedepunkt abgekühlt und darauf mit entsprechend verkleinerter Flamme das Sieden wieder hergestellt. Zur weiteren Sicherung der Ablesungen dient das übliche Anklopfen des Thermometers.

Eine Konstanz ist erst erreicht, wenn die Temperatur sich während 5 Minuten nicht oder doch nur um ein paar Tausentstelgrade ändert.

Man achte darauf, dass das auf dem Kühler angebrachte Chlorcalciumrohr einen Druckausgleich leicht gestattet und nicht etwa durch Anziehen von Feuchtigkeit verstopft ist.

Der Tubus zur Aufnahme des Thermometers soll so lang und weit sein, dass der ganze sogenannte Stiel des Thermometers von den Dämpfen erwärmt wird. Ein weiterer Tubus ist auch für spätere bequeme Entleerung des Füllmittels erwünscht.

Einbringen der Substanz. Die zu untersuchende Lösung wird durch Einführen des betreffenden Körpers durch den Tubus *C* (Fig. 4) in das siedende Lösungsmittel hergestellt.

Bei der Verlängerung des Tubus bis über das Niveau der Dämpfe im Kühler ist ein merklicher Verlust an Lösungsmittel beim Öffnen nicht zu fürchten. Am höchsten steigen Wasserdämpfe auf infolge ihrer grossen Fähigkeit gegen Luft zu diffundieren und die Wärme zu leiten.

Zum Eintragen von Flüssigkeiten dient die schon bei der Gefriermethode angewandte, aber mit entsprechend längerer, nicht zu enger Kapillare versehene, in Figur 5 abgebildete Pipette, welche zur bequemeren Abschätzung der Substanzmenge in Kubikcentimeter geteilt werden kann.

Man füllt dieselbe nach dem Eintauchen der Kapillare in die Flüssig-

[1]) In welchem Masse der Gradwert mit der Abtrennung grösserer Mengen Quecksilber sich ändert, werde ich erst später mitteilen.

keit vermittelst Saugens an dem durch ein Chlorcalciumrohr zu schützenden weiteren Ende, tariert, entleert die wünschenswerte Menge in den unteren mit Dämpfen erfüllten Teil des Tubus C durch Einblasen, saugt die Flüssigkeit aus der Kapillare zurück und wägt wieder.

Fig. 5.

Einfüllpipette.

Feste Körper verwendet man zweckmässig in Form von Pastillen mit einem Durchmesser von 10 bis 12 mm. Dieselben werden in bekannter Weise durch Zusammenpressen der trocknen Pulver erhalten.[1])

Vor einer Verwechselung der Pastillen schützt man sich durch Nummerieren mit weichem Bleistift. Locker anhaftende Teilchen werden darauf vor dem Wägen mittelst Pinsels abgestäubt.

Flüssige und feste Körper können auch mit Hilfe des abgebildeten Ventileimerchens (Fig. 6) eingeführt werden. Nachdem das Eimerchen auf einem durchbohrten Kork tariert und die Substanz eingewogen ist, hängt man den Platinhenkel an einen langen, am Ende umgebogenen Platindraht und lässt die Vorrichtung ins Lösungsmittel gleiten. Sobald der Glasstiel das Füllmittel berührt, öffnet sich das Ventil.

Fig. 6.

Ventileimerchen

Dieses Verfahren findet dann Anwendung, wenn zähflüssige, halbfeste oder aus anderen Gründen für die obige Behandlung nicht geeignete Substanzen vorliegen. Im allgemeinen wird man das Einbringen von Glasfläschchen in das Siedegefäss aus nachher anzugebenden Gründen gern vermeiden.

Ermittelung der Siedepunktserhöhung. Durch das Eintragen der Substanz und die folgende Auflösung sinkt zunächst die Temperatur, steigt aber alsbald über die frühere Ablesung hinaus, um nach einiger Zeit wieder konstant zu werden. Dauert das Ansteigen länger als wenige Minuten, so ist dies auf langsames Lösen der Substanz zurückzuführen. Die Konstanz wird als erreicht angesehen, wenn binnen 3 bis 4 Minuten der Stand des Thermometers sich nicht oder doch nur um ein paar Tausendstelgrade geändert hat.

---

[1]) Ganz einfache Vorrichtungen hierzu können aus der schon erwähnten Quelle bezogen werden. Die hiesige Maschinenfabrik Hennig & Martin fertigt Pressen, welche die Herstellung grösserer Mengen Pastillen sehr bequem und schnell ermöglichen.

Die Anwendung von Pastillen empfiehlt sich manchmal auch für die Gefriermethode.

Wie bei der Gefriermethode ist es auch hier zweckmässig, die Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen auszuführen. Nach der ersten Beobachtung wird sofort neue Substanz zugefügt, die Siedeerhöhung bei der neuen Konzentration beobachtet, ein drittes Mal Substanz zugegeben u. s. f., wie dies die späteren Bestimmungen zeigen werden. Man beginnt vielleicht mit 0·3 g bis 0·5 g Substanz und 0·1° Erhöhung und steigert, soweit die Substanz reicht oder es überhaupt wünschenswert erscheint.

Ist mehr Substanz eingeführt, als sich zu lösen vermag, so folgt auf das Ansteigen des Thermometers vielfach ein langsames Zurückgehen. Aus der zunächst übersättigten Lösung findet eine allmähliche Wiederausscheidung von Substanz statt. In solchem Falle wird man später ungelöste Substanz am Boden des Siedegefässes unterhalb des Füllmittels angesammelt finden. Das Thermometer giebt die beste Auskunft über alles, was während des Versuchs im Innern des Apparates vor sich geht, und ein Einblick in denselben, welcher übrigens durch Einschneiden eines Fensterchens in den Asbestmantel leicht gewonnen werden kann, hat deshalb nicht viel Wert.

Beim Arbeiten mit Ventileimerchen kann die Konzentration nicht wie bei den anderen Verfahren beliebig gesteigert werden; die in der Flüssigkeit verbleibenden Eimerchen sind der Einführung neuer Substanz bald im Wege.

Auch aus einem andern Grunde wird man fremde Körper in dem Siedegefäss nicht unnötig häufen. Mit der Einführung einer jeden Substanz ist eine Zunahme der Flüssigkeitssäule im Siedekölbchen und damit eine Erhöhung des Durchschnittssiedepunktes selbst verbunden. Allerdings sind die daraus entstehenden Fehler zu gering, um für gewöhnlich Berücksichtigung zu verdienen.

Nimmt eine bei 760 mm Druck siedende Äthersäule um 1 mm zu, so entspricht dies einer Siedeerhöhung von annähernd 0·002°.

Bei dem von mir angewandten nicht engen Siedegefäss ist zudem durch Erweiterung des oberen Teils eine Erhöhung des Flüssigkeitsniveaus noch etwas beschränkt.

Barometerstand. Bei der erreichten kurzen Versuchsdauer kann der Barometerstand unbedenklich als konstant angenommen werden. Ob etwa während einer grösseren Versuchsreihe merkliche Druckänderungen vorgekommen sind, wird man allerdings gern durch die Beobachtung kontrollieren.

Beendigung des Versuchs. Ist die letzte Temperaturerhöhung abgelesen, so entfernt man die Heizvorrichtung samt Asbestmantel und

lässt das Kölbchen am Kühler zunächst in der Luft, später unter Eintauchen in Wasser erkalten. Nach dem Abnehmen vom Kühler wird nun durch eine wie eingangs auszuführende Wägung die der Berechnung zu Grunde zu legende Konzentration bestimmt. Bei korrektem Arbeiten wird das Lösungsmittel nur einige Decigramme weniger, als dessen eingewogene Menge betragen.

Die angewandte Substanz kann durch Abdunsten des Lösungsmittels vollkommen wiedergewonnen werden. Um die letzten Reste derselben von dem Füllmittel zu trennen, wird dasselbe in dem bekannten Soxhletschen Apparat mit ein wenig Lösungsmittel extrahiert.

Berechnung. Raoult hat vorgeschlagen, nach der eingangs erwähnten Formel mit Dampfdrucken zu rechnen: den Dampfdruck der Lösung gleich dem Atmosphärendruck zu setzen, die der Siedepunktserhöhung entsprechende Dampfdruckänderung des Lösungsmittels aber aus Tabellen zu ermitteln.

Bequemer und sicherer ist es, analog wie bei der Gefriermethode der Rechnung die molekulare Siedepunktserhöhung, das heisst die Temperatursteigerung, welche durch Auflösen eines Grammmoleküls in 100 g Lösungsmittel veranlasst werden würde, der Rechnung zu Grunde zu legen. Beträgt diese Konstante z. B. für Äther 21°, so braucht man die Gewichtsmenge Substanz, welche den Siedepunkt um 1° erhöht und vermittelst Division der in 100 g Lösungsmittel vorhandenen Gramme Substanz durch die beobachtete Erhöhung gefunden wird, nur mit 21 zu multiplizieren, um das Molekulargewicht zu erhalten.

Die nachfolgenden Mitteilungen, welche ich meinem verehrten Freunde Herrn Dr. Svante Arrhenius verdanke, zeigen, dass man die molekularen Erhöhungen für die gebräuchlichen Lösungsmittel nicht erst empirisch festzustellen braucht, sondern vollkommen sicher aus der latenten Verdampfungswärme und der Siedetemperatur des Lösungsmittels berechnen kann.

„Nehmen wir an, dass wir ein Lösungsmittel vom Molekulargewicht M und dem Siedepunkt T (in absoluter Temperatur) bei dem Drucke p haben. Durch Auflösung von n-Molekeln eines fremden Körpers in 100 g des Lösungsmittels steigt die Siedetemperatur auf den Wert $T + dT$. Wir wollen den Zusammenhang zwischen diesem Steigen dT und der gelösten Menge (n) berechnen.

Die Lösung siedet unter dem Drucke p bei der Temperatur $T + dT$. Bei der Temperatur T ist der Dampfdruck des Lösungsmittels gleich p, bei der Temperatur $T + dT$ gleich $p + dp$. Zwischen dp und dT besteht nach dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie folgender Zusammenhang:[1])

[1]) Vergl. van't Hoff a. a. O.

$$\frac{dp}{p} = \frac{\omega}{2\,T^2}\,dT.$$

In dieser Gleichung bedeutet ω die Verdampfungswärme von einer Grammmolekel des Lösungsmittels bei der Temperatur T. Die Verschiedenheit im Dampfdruck zwischen Lösungsmittel und Lösung bei der Temperatur $T + dT$ ist offenbar gleich $(p + dp) - p = dp$ und die relative Dampfdruckerniedrigung, welche durch die Lösung von n-Grammmolekeln in 100 g Lösungsmittel entstanden ist, wird gleich $dp : (p + dp)$ oder, da dp gegen p sehr klein ist, gleich $dp : p$. Nun ist nach dem Raoultschen Gesetz die relative Dampfdruckerniedrigung, wenn n-Molekel eines fremden Körpers in m-Molekel Lösungsmittel gelöst sind, gleich $n : m$. Hier sind n-Grammmolekel in 100 g, also in $(100 : M)$ Grammmolekel aufgelöst, da ja M das Molekulargewicht des Lösungsmittels ist. Also wird die relative Dampfdruckerniedrigung gleich

$$\frac{dp}{p} = \frac{n}{m} = \frac{n \cdot M}{100}.$$

Durch Vergleichung mit dem vorhin gewonnenen Wert von $dp : p$ finden wir

$$\frac{n \cdot M}{100} = \frac{\omega \cdot dT}{2\,T^2}.$$

Nun ist ω die Verdampfungswärme in Grammcalorien von einer Grammmolekel (M-Gramm) des Lösungsmittels, folglich wird $\omega : M$ die Verdampfungswärme von 1 g des Lösungsmittels. Nennen wir diese Grösse W, so wird

$$\mathrm{d}\,T = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{W} \cdot n.$$

Die Steigerung (dT) der Siedetemperatur (T) eines Lösungsmittels, welche durch Auflösen von n-Grammmolekeln eines fremden Körpers in 100 g Lösungsmittel verursacht wird, ist also der aufgelösten Menge (n) und dem Quadrat der Siedetemperatur direkt und der Verdampfungswärme (W) von einem Gramm des Lösungsmittels umgekehrt proportional. Die oben gefundene Formel ist derjenigen von van't Hoff (a. a. O.) für die Erniedrigung der Gefriertemperatur vollkommen ähnlich, nur dass die Grössen W und T sich da auf das Gefrieren, hier aber auf das Sieden des Lösungsmittels beziehen.

Wenn man die Siedetemperaturerhöhung (dT) kennt, welche von einer abgewogenen Menge (μ) eines Körpers durch Auflösung in 100 g des Lösungsmittels entsteht, so kann man offenbar aus der obigen Formel berechnen, wie viele Grammmolekel (n) diese Menge μ ausmacht und daraus das Molekulargewicht des gelösten Körpers $(\mu : n)$ finden."

Da mit dem äusseren Druck die Siedetemperatur des Lösungsmittels sich ändert, werden auch die nach vorstehender Formel berechneten Konstanten streng genommen nur für einen bestimmten Barometerstand richtig sein. Indessen erscheint es beim Arbeiten unter Atmosphärendruck zunächst statthaft, die auf Grundlage der normalen Siedepunkte berechneten Konstanten zu verwenden.

Äther.

Druck	Siedepunkt	$0{\cdot}02.\frac{T^2}{W}$
720 mm	33·37	20·83
760 „	34·97	21·05
800 „	36·33	21·24

Wie man sieht, ist es übrigens angängig, bei beliebig vermindertem oder vermehrtem, wenn nur konstantem Drucke zu arbeiten; aus einer Beobachtung der Siedetemperatur ergiebt sich sofort die Korrektur für die Konstante. Vorrichtungen zur Herstellung beliebiger Drucke in Siedegefässen sind bereits von L. Meyer,[1]) Städel und Hahn,[2]) sowie Schumann[3]) beschrieben worden.

Die mitzuteilenden Versuche werden ergeben, wie weit die theoretischen Werte mit den empirischen sich decken. Für Äther habe ich den Beweis einer Übereinstimmung bereits[4]) erbracht.

Wahl des Lösungsmittels. Der beschriebene Apparat eignet sich zur Verwendung eines jeden unzersetzt siedenden Lösungsmittels. Schon bei der Gefriermethode hat sich ergeben, dass die Lösungsmittel eine sehr verschiedene dissociierende Kraft besitzen. Mit dem Wasser scheinen auch die nach seinem Typus zusammengesetzten Substanzen besonders befähigt, Nichtelektrolyte bis zu den normalen Molekülen zu zerteilen. In gleicher Weise wirkt Aceton. Bekanntlich erleiden Elektrolyte durch Wasser weitere Spaltung in die Jonen.

Das Nähere soll im Anschlusse an die demnächst mitzuteilenden Versuchszahlen besprochen werden.

---

[1]) Ann. der Chem. **165,** 303. [2]) Daselbst **195,** 218 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13,** 839. [3]) Pogg. Ann. (2) **12,** 44. [4]) Diese Zeitschr. **3,** 606 und weiter oben S. 542.

Leipzig, physikalisch-chemisches Laboratorium, den 2. Oktober 1889.

Optisch-chemische Studien mit Berücksichtigung der Dissociationstheorie.

Von

M. Le Blanc.

Seit den umfangreichen, jedoch nicht immer genügend genauen Untersuchungen Gladstones ist besonders durch die Landolt- und Brühlschen Arbeiten über den Einfluss der doppelten Bindung auf die Lichtbrechung etc. Klarheit auf dem optischen Gebiete der Chemie geschaffen worden. Auch Kanonnikoff hat Verdienstvolles geleistet; er hat (1885) eine Zusammenstellung der bisher bestimmten Molekularrefraktionen gemacht, zweifelhafte Zahlen zum Teil auf ihre Richtigkeit geprüft und auch das Refraktionsvermögen verschiedener bisher noch nicht untersuchter Körper bestimmt. Trotz der Bemühungen dieser und noch einiger anderer Forscher harrt, was bei der Grösse des Gegenstandes nicht Wunder nimmt, noch vieles eines eingehenden Studiums. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. W. Ostwald habe ich nun einige Versuche angestellt, deren Ergebnisse ich kurz darlegen will.

Es gilt als feststehend, dass die Atomrefraktion eines einwertigen Elements in allen Fällen annähernd die gleiche ist; eine Ausnahme bilden nur Chlor, Brom und Jod, die in organischen Verbindungen einen kleineren Wert haben als in anorganischen. Bei mehrwertigen Elementen äussert die Art der Bindung einen Einfluss auf das Brechungsvermögen, das auch bei wechselnder Wertigkeit eines und desselben Elementes sich ändert und zwar mit steigender Wertigkeit zunimmt. — Im Ganzen genommen wird also bei einwertigen Elementen das Brechungsvermögen als additive Eigenschaft betrachtet. Ich bin nun der Meinung, dass im allgemeinen die Übereinstimmungen zwar betont, die Verschiedenheiten jedoch nicht genügend gesucht und hervorgehoben worden sind, und die Beobachtungen und Zusammenstellungen, die ich gemacht habe, scheinen meiner Ansicht eine sichere Grundlage zu geben.

Die Art und Weise, wie ich die Untersuchung ausführte, war folgende:

Zur Bestimmung des Brechungsexponenten ($t = 20^0$) bediente ich mich des von Dr. Pulfrich in Bonn konstruierten Refraktometers, das mir

sehr gute Dienste geleistet hat. Um kleine Unrichtigkeiten des Apparates (bis zu 2′) auszugleichen, habe ich täglich destilliertes Wasser untersucht und, von einem bestimmten Winkel für letzteres ausgehend, die kleinen Differenzen einfach bei den nachfolgenden Messungen addiert resp. subtrahiert. Das spezifische Gewicht bestimmte ich mittelst des Sprengelschen Pyknometers; die Temperatur war ebenfalls 20°, als Einheit wurde Wasser von 20° gesetzt. Als Lichtquelle diente eine mit Chlornatrium gespeiste Gasflamme. Die Molekularrefraktion berechnete ich nach der Formel $M \cdot \frac{n-1}{d}$, die durchaus befriedigende Resultate liefert. Bei beiden Werten, bei n und d, sind die vierten Stellen als sicher zu betrachten. Die durchschnittlichen Versuchsfehler bei der Bestimmung der Molekularrefraktion beziffern sich bei stark konzentrierten Lösungen nur auf einige Hundertstel. Bei 10- bis 5-prozentigen Lösungen, wenn sich (bei wässerigen Lösungen) n dem Werte 1·34000 nähert, können sie 0·1 bis 0·2 ausmachen. Bei $n = 1{\cdot}33700$ steigern sich dieselben bis 0·3. Hat man es mit einer leicht zersetzbaren oder sonst schwer zu behandelnden Substanz zu thun, so sind sie natürlich grösser.

Von einer Berechnung für einen Strahl von unendlicher Wellenlänge vermittelst der Cauchyschen Dispersionsformel ist Abstand genommen worden, da nach neueren Untersuchungen Brühls letztere sich als nicht geeignet herausgestellt hat.

Den Ausgangspunkt meiner Arbeit bildete das Chlor. Um zu prüfen, ob demselben in organischen Verbindungen unveränderlich derselbe Wert zuzuschreiben ist, benutzte ich grösstenteils die mir vorliegenden Daten anderer Forscher und erhielt, nachdem ich dieselben mit den meinigen vergleichbar gemacht hatte, folgendes Ergebnis:

Bei der Berechnung ist $CH_2 = 7{\cdot}60$ und $OH = 4{\cdot}20$ gesetzt.[1])

	MR	Atom-R des Chlors		MR	Atom-R des Chlors
Essigsäure	21·26	—	*Isovaleriansäure	44·33	—
*Acetylchlorid	27·69	10·63	*Valerylchlorid	50·68	10·55
*N-Buttersäure	36·53	—	*Äthylenchlorid	35·09	9·95
*Isobuttersäure	36·51	—	*Äthylidenchlorid	35·10	9·95
*N-Butyrylchlorid	42·73	10·40	*N-Propylalkohol	28·80	—
*Isobutyrylchlorid	42·72	10·41	*Propylchlorid	34·28	9·68
*Propionsäure	28·81	—	*Allylalkohol	28·13	—
*Propionylchlorid	35·21	10·60	*Allylchlorid	33·88	9·95

[1]) Die Zahlen, die zur Berechnung der mit * bezeichneten Verbindungen notwendig waren, sind der Landolt-Börnsteinschen Tabelle entnommen. Die auf die andern Körper bezüglichen Zahlen folgen später.

Das Chlor, das an Stelle des Hydroxyls einer Säure getreten ist, hat entschieden einen grösseren Wert, als irgend ein anderes. Aber auch in Fällen, wo die Übereinstimmung absolut sein sollte, zeigt sich eine die Versuchsfehler weit überschreitende Differenz:

	MR	Atom-R des Chlors
Essigsaures Natrium	24·57	—
Monochloressigsaures Natrium	32·82	9·65
Dichloressigsaures Natrium	41·42	10·00
Trichloressigsaures Natrium	49·66	9·64
*Essigsaurer Äthylester	36·35	—
*Monochloressigsaurer Äthylester	44·73	9·78
*Dichloressigsaurer Ätylester	53·71	10·38
*Trichloressigsaurer Äthylester	62·39	10·08

Die Untersuchung mehrerer Chlor- sowie die der Brom- und Jodverbindungen wäre zur völligen Klarlegung der hier obwaltenden Verhältnisse sehr wünschenswert. Eigentümlich und bemerkenswert ist, dass die nach der Cauchyschen Formel berechneten Molekularrefraktionen irgendwelche gesetzmässigen Unterschiede nicht zeigen.

Wenn das Chlor seine Atomrefraktion unter Umständen ändert, so lässt sich dasselbe a priori auch von andern Elementen annehmen und es muss dann auch chlorfreie Verbindungen geben, deren Molekularrefraktion nicht gleich der Summe der berechneten Atomrefraktionen ist, ohne dass doppelte Bindung etc. statthat. Derartige sind nun in der That vorhanden.

	Prozentgehalt der Lösung	n	d	MR	Theorie
$H—OH$	—	—	—	6·00	5·60
$Na—OH$	8·73	1·35647	1·09680	9·56	8·91
	3·67	1·34342	1·04162	9·47	
$CH_3—ONa$	19·70	1·36455	0·92169	17·54	16·51
	8·71	1·34671	0·85356	17·19	
$C_2H_5—ONa$	20·63	1·38663	0·88520	24·70	24·11
	13·10	1·37962	0·85597	24·96	
(Gladstone)	—	—	—	24·61	
$C_2H_5—OK$	—	—	—	28·22	27·38
Gladstone	—	—	—	28·03	
$C_2H_5—ONO_2$	100·00	1·38576	1·11110	31·59	30·70

Methyl- und Äthylalkohol geben stimmende Zahlen:

$CH_3—OH$	100·00	1·32889	0·79365	13·27	13·20
$C_2H_5—OH$	100·00	1·36232	0·79643	20·93	20·80

Wie aus Vorstehendem ersichtlich, sind die ermittelten Werte stets zu hoch. Eine Ausnahmestellung entgegengesetzter Art nimmt das dialy-

sierte Eisenhydroxyd ein. Bringt man bei demselben OH mit 4·20 und Fe mit 20·80, welche Zahl ich aus $Fe_2(SO_4)_3$ gewonnen habe, in Rechnung, so zeigt seine Molekularrefraktion einen um 1·41 zu niedrigen Wert.

	Prozentgehalt der Lösung	n	d	MR	Theorie
$Fe_2(SO_4)_3$	7·32	1·34750	1·06665	92·53	
	7·25	1·34756	1·06680	92·15	
$Fe(OH)_3$	3·43	1·34013	1·02446	31·79	33·40
	1·74	1·33668	1·01213	32·18	

Der Träger dieser Verschiedenheiten ist wahrscheinlich die Gruppe OH resp. OX. Beim Eisenhydroxyd glaubte ich den Grund der zu niedrigen Refraktion in der Grösse der Molekel zu sehn, die nach anderweitigen Untersuchungen im hiesigen Institute $Fe_{10}(OH)_{30}$ ist. Um nun zu prüfen, ob die Vereinigung mehrerer kleinster Molekel zu einem grösseren Verbande einen Einfluss auf die Lichtbrechung ausübt, sind Essigsäure und Alkohol in Benzollösung untersucht worden, deren Molekel hierin ungefähr $C_4H_8O_4$ und $C_{12}H_{36}O_6$ sind.

	Prozentgehalt der Lösung	n	d	MR	Theorie
Äthylalkohol	52·28	1·42370	0·83660	20·79	20·80
Essigsäure	71·06	1·40822	0·97840	21·29	21·26

Es ist also für die Ablenkung eines Lichtstrahls ohne Belang, ob er 100 Molekel einer Substanz je von der Grösse 1 oder 10 Molekel derselben Substanz je von der Grösse 10 durchlaufen muss.

Eine Erklärung für die Unregelmässigkeiten obiger Körper habe ich nicht aufzufinden vermocht. Glücklicher bin ich bei den folgenden Untersuchungen gewesen.

Schon Gladstone hatte darauf hingewiesen, dass in HCl und HBr der Wasserstoff ein stärkeres Lichtbrechungsvermögen zu haben scheine, als in seinen andern Verbindungen, doch ist dies nicht weiter beachtet und seine von der Theorie abweichenden Werte sind auf Versuchsfehler zurückgeführt worden. Ich habe nun eine Anzahl von Säuren untersucht, deren Hydroxyl resp. Halogenwasserstoff in verschiedenem Grade dissociiert ist, und habe gefunden, dass die Stärke der Brechung mit höherem Dissociationsgrade zunimmt und mit steigender Konzentration bei einer und derselben Säure infolgedessen geringer wird.

Bei der Untersuchung selbst verfuhr ich in der Weise, dass ich den Brechungsexponenten einer nicht zu verdünnten wässerigen Lösung einer Säure bestimmte, letztere mit $NaOH$ titrierte und dann wiederum den Brechungsexponenten des Natriumsalzes ermittelte. Die kleinere oder

grössere Differenz dieser zwei Molekularrefraktionen zeigt dann den grössern oder kleinern Wert von H an. Ich lasse nun zuerst die Zahlen folgen:

	I Prozent-Gehalt der Lösung	II n	III d	IV MR	V	VI	VII
Essigsäure	100·00	1·37255	1·05140	21·26	3·31	1·40	0·6%
	40·38	1·36039	1·05055	21·45	3·12	1·59	
	18·70	1·34658	1·02634	21·39	3·18	1·53	
	18·19	1·34619	1·02550	21·43	3·14	1·57	
Essigsaures Natrium	45·89	1·36048	1·10418	24·48			
	21·81	1·36371	1·11636	24·53			
	9·70	1·34671	1·05064	24·58			
	5·41	1·34085	1·02816	24·71			
Bernsteinsäure	5·86	1·33970	1·01810	40·15	6·10	1·66	1·0%
Bernsteinsaures Natrium	20·77	1·37037	1·14606	46·15			
	4·76	1·34140	1·03140	46·35			
Ameisensäure	29·06	1·34820	1·07143	14·02	3·06	1·65	2·0%
	18·69	1·34311	1·04655	14·00	3·08	1·63	
Ameisensaures Natrium	8·72	1·34419	1·05559	17·07			
	5·58	1·34025	1·03521	17·09			
Monochloressigsäure	31·90	1·36650	1·11950	29·72	3·10	1·61	5·9%
Monochloressigsaures Natrium	13·18	1·35209	1·07833	32·82			
Dichloressigsäure	20·79	1·35756	1·09530	38·69	2·73	1·98	30·3%
Dichloressigsaures Natrium	14·83	1·35396	1·09050	41·42			
Oxalsäure	7·08	1·34123	1·03404	25·87	5·56	1·93	33·0%
Oxalsaures Natrium	4·22	1·34055	1·03481	31·43			
Schwefelsäure	94·11	1·42879	1·83938	22·23	4·10	2·66	50·0%
	79·68	1·43459	1·73829	22·42	3·91	2·75	
	60·98	1·40998	1·51810	22·50	3·83	2·79	
	35·77	1·37731	1·27190	22·62	3·71	2·85	
	21·68	1·35756	1·14299	22·74	3·59	2·91	
	10·10	1·34527	1·06846	22·88	3·45	2·98	
	4·78	1·33890	1·03171	22·82	3·51	2·95	
Schwefelsaures Natrium	25·51	1·37014	1·25270	26·30			
	6·46	1·34243	1·05581	26·45			
	4·76	1·34161	1·05123	26·23			
Trichloressigsäure	30·11	1·37346	1·16374	47·66	2·00	2·71	68·0%
	14·13	1·35218	1·07560	47·72	1·94	2·77	
Trichloressigsaures Natrium	15·88	1·35445	1·09810	49·66			
Salpetersäure	69·18	1·40378	1·41446	16·64	2·20	2·51	85·0%
	40·52	1·38683	1·25289	17·19	1·65	3·06	
	28·66	1·37222	1·17425	17·42	1·42	3·29	
	14·09	1·35160	1·08001	17·55	1·29	3·42	
Salpetersaures Natrium	7·79	1·34191	1·05347	18·84			
Salzsäure	24·36	1·39054	1·13037	13·95	1·85	2·86	86·0%
	7·45	1·35040	1·03649	14·47	1·33	3·38	
Salzsaures Natrium	24·13	1·37635	1·18410	15·72			
	5·31	1·34260	1·03821	15·88			
	4·79	1·34153	1·03417	15·80			

Die Kolumne V giebt die Differenzen von Natriumsalz, bei mehreren Versuchen dem Mittel, und freier Säure an. Da die Dissociation des Natriums bei nicht zu starken Konzentrationsänderungen in allen Salzen eine fast gleiche und ziemlich vollständige ist, so ändert sich der Wert des Natriums nicht. Würde sich nun auch der Wert des Hydroxyl- resp. Halogenwasserstoffs nicht ändern, so müssten die Differenzen stets gleich, und, der Wert von Natrium 4·71 gesetzt, 4·71 — Differenz $= H$ ebenfalls in allen Fällen derselbe sein. Kolumne VI giebt nun die thatsächlichen Werte von H an. Kolumne VII zeigt endlich den Dissociationsgrad[1]) der Säuren in $\frac{1}{2}$-normalen Lösungen an. Bei stärkerer Konzentration ist derselbe nur in wenigen Fällen bestimmt. Das Verhältnis bleibt jedoch fast das gleiche, und diese Zahlen haben also nur den Zweck, dieses Verhältnis darzulegen, und geben nicht etwa den wirklichen Dissociationsgrad der untersuchten Lösungen an. Streng genommen dürfte man nur Lösungen von gleicher Konzentration vergleichen, jedoch wird praktisch erst von der Oxalsäure an abwärts eine Rücksichtnahme darauf notwendig.

Aus den Zahlen für ameisensaures Natrium ($HCOONa$) und oxalsaures Natrium ($(COONa)_2$) einerseits und essigsaures Natrium ($CH_3 COONa$) und bernsteinsaures Natrium ($(CH_2 COONa)_2$) andererseits ergiebt sich als Atomrefraktion für an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff 1·44 und 1·36, im Mittel also 1·40. Nach Landolt hat der Hydroxylwasserstoff in Essigsäure den gleichen Wert. Addiere ich nun zu der Differenz von $CH_3 COONa$ und $CH_3 COOH = 3{\cdot}31$ 1·40, so erhalte ich die Atomrefraktion für dissociiertes Natrium $= 4{\cdot}71$. Ich habe den bei der absoluten Essigsäure ermittelten Wert in Rechnung gezogen (von Landolt ebenfalls zu 21·26 bestimmt), da sich bei steigender Verdünnung selbst hier eine geringe Steigerung der Molekularrefraktion bemerkbar zu machen scheint.

Die vorliegenden Zahlen lassen keinen Zweifel an der Thatsache, dass der Säurewasserstoff bei stärkerer Dissociation einen höhern Wert annimmt. Es könnte noch die Frage aufgeworfen werden, ob nicht das Radikal an der Erhöhung der Refraktion teilhat. Gegen diese Annahme spricht erstens der Umstand, dass in den Natriumsalzen die Radikale die berechneten theoretischen Werte haben, und zweitens die gute Übereinstimmung des Wachstums der Refraktion mit der Vermehrung der Dissociation, die sonst nicht statthaben könnte, da das Refraktionsvermögen der verschieden zusammengesetzten Radikale sich ungleich vergrössern würde, wie die Differenzen von Cl, Br und J in anorganischen und or-

[1]) Siehe Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie 2, 847.

ganischen Verbindungen, die mit steigendem Molekulargewicht zunehmen, zeigen:

Nach Gladstone:

	anorgan.	organ.	Differ.
Cl	10·7	9·9	0·8
Br	17·0	15·3	1·7
J	27·2	24·5	2·7

Andere stark dissociierte organische Säuren, wie Äcetylendicarbonsäure und Meconsäure, habe ich wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser nicht untersuchen können. Alkoholische Lösungen sind natürlich nicht anwendbar.

Es lag nun nahe zu prüfen, ob nicht auch bei Salzlösungen bei starken Konzentrationsänderungen, bei denen die Dissociation merkbar verschieden ist, dieselben Erscheinungen auftreten. Es ist mir jedoch vorläufig noch nicht gelungen, eine Regelmässigkeit nachzuweisen, wenn ich auch schon Grund zu der Annahme habe, dass auch hier der nicht additive Charakter einiger Elemente zum Ausdruck kommt. Ausserdem ist zu betonen, dass der Einfluss der Dissociation sehr wohl durch andere Umstände verdeckt oder aufgehoben werden kann.

Dagegen haben sich bei Vergleichung der Molekularrefraktionen fester Körper, soweit dieselben bekannt sind,[1]) mit denen ihrer Lösungen einige bemerkenswerte Unterschiede feststellen lassen, die auch durch die Dissociationstheorie ihre ungezwungene Erklärung finden.

Lösungen.

	Prozentgehalt der Lösung	n	d	MR
$NaCl$	—	—	—	15·80
KCl	20·55	1·36173	1·13933	19·09
	5·05	1·34013	1·03272	19·05
$NaNO_3$	—	—	—	18·84
KNO_3	24·53	1·35213	1·13300	22·14
$MgSO_4$	6·00	1·34525	1·06164	24·08
$CuSO_4$	16·79	1·36613	1·19125	28·48
	15·05	1·36260	1·16936	28·55
	5·58	1·34376	1·05874	28·69
Na_2SO_4	—	—	—	26·33
K_2SO_4	—	—	—	32·91 (berechnet)
H_2O	100·00	1·33325	1·00000	6·00

[1]) S. Landolt-Börnsteinsche Tabelle. Auch Bestimmung des spezifischen Gewichts von J. W. Retgers, diese Zeitschr. **3**, 309.

Feste Körper.

Die Molekularrefraktion des Steinsalzes beträgt 14·68, die des Sylvins 18·36. Es ist hiermit erwiesen, dass dieselbe bei Körpern in festem Zustande und in Lösung nicht stets die gleiche sein muss.

Verwickelter gestaltet sich die Sachlage bei den ein- und zweiaxigen Krystallen, da deren mittleres Brechungsvermögen nur durch komplizierte Rechnungen zu ermitteln ist. Ich begnüge mich, dasselbe aus den für die Hauptrichtungen gemessenen Refraktionen nach der Formel $\frac{a+b}{2}$ und $\sqrt{\frac{a^2+b^2}{2}}$ resp. $\frac{a+b+c}{3}$ und $\sqrt{\frac{a^2+b^2+c^2}{3}}$ zu berechnen, wenn ich auch weiss, dass die Werte kaum angenähert sind.

	$MR\omega = a$	$MR\varepsilon = b$	$\frac{a+b}{2}$	$\sqrt{\frac{a^2+b^2}{2}}$	MR in Lösung
$NaNO_3$	22·09	12·64	17·37	18·00	18·84

	$MR\alpha = a$	$MR\beta = b$	$MR\gamma = c$	$\frac{a+b+c}{3}$	$\sqrt{\frac{a^2+b^2+c^2}{3}}$	MR in Lösung
KNO_3	16·05	24·25	24·29	21·53	21·80	22·14
$MgSO_4+7$aq.	63·52	66·89	67·76	66·06	66·07	66·08
$CuSO_4+5$aq.	56·33	58·89	59·64	58·29	58·31	58·49

Ich will noch daran erinnern, dass die Kalium- und Natriumsalze sehr stark, die Magnesium- und Kupfersalze nur in geringem Maasse dissociiert sind.

Mehr Material steht zur Vergleichung nicht zur Verfügung. Spätere und gründlichere Untersuchungen müssen hier noch einsetzen.

In vorliegender Arbeit glaube ich nachgewiesen zu haben, dass auf dem optisch-chemischen Gebiete nicht so einfache Verhältnisse obwalten, als man bisher anzunehmen geneigt war.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. W. Ostwald und Herrn Dr. S. Arrhenius für ihre liebenswürdige Unterstützung und Förderung meinen besten Dank zu sagen.

Leipzig, physikalisch-chemisches Laboratorium.

Über das Brechungsvermögen von Mischungen zweier Flüssigkeiten.

Von

C. Pulfrich.

Versucht man das Brechungsvermögen einer Mischung von zwei Flüssigkeiten nach dem gewöhnlichen Mischungsgesetz aus dem Brechungsvermögen der beiden Bestandteile abzuleiten, so gelangt man zu Resultaten, welche nur in erster Annäherung mit der Erfahrung übereinstimmen. Ebenso zeigt die aus dem Mischungsgesetz hergeleitete Dichte infolge der Volumänderung Abweichungen gegen die wahre.

Ich habe nun gefunden, dass zwischen den Abweichungen des Brechungsvermögens und denjenigen der Dichte eine innige Beziehung besteht, und es ist mir auf Grund dieser Beziehung möglich gewesen, aus dem Brechungsvermögen der Bestandteile das Brechungsvermögen der Mischung nunmehr in vollständiger Übereinstimmung mit der Erfahrung abzuleiten.

Es seien v_1 Volumen einer ersten Flüssigkeit von der Dichte $d_1 = \frac{p_1}{v_1}$ mit v_2 Volumen einer zweiten Flüssigkeit von der Dichte $d_2 = \frac{p_2}{v_2}$ gemischt. Die nach der Mischung stattfindende Dichte sei D, das Volumen V. Zur Unterscheidung von D wollen wir diejenige Dichte, welche die Mischung haben müsste, wenn eine Volumänderung ausgeschlossen wäre, mit D_v bezeichnen; sie ist:

$$(1) \qquad D_v = \frac{p_1 + p_2}{v_1 + v_2} = \frac{d_1 v_1 + d_2 v_2}{v_1 + v_2} = d_1 + (d_2 - d_1)\frac{v_2}{v_1 + v_2}.$$

Aus der Änderung, welche die Summe der Volumina $v_1 + v_2$ bei der Mischung erfährt, ergiebt sich die Änderung c, welche die Volumeinheit erleidet, zu:

$$(I) \qquad c = \frac{D - D_v}{D}.$$

Als ein Maass für das Brechungsvermögen wählen wir den Ausdruck $\mathfrak{R} = n - 1$, den Überschuss des Brechungsindex über die Einheit. Ent-

sprechend dem Vorigen verstehen wir dann unter $\mathfrak{N}^v$ das nach der Mischungsformel:

$$(2) \qquad \mathfrak{N}_v = \frac{\mathfrak{N}_1 v_1 + \mathfrak{N}_2 v_2}{v_1 + v_2} = \mathfrak{N}_1 + (\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1)\frac{v_2}{v_1 + v_2}$$

berechnete Brechungsvermögen der Mischung und wir wollen endlich den der Gleichung (I) analog gebildeten Ausdruck

$$(II) \qquad \frac{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$$

in Ermangelung eines passenderen Namens als Kontraktion des Brechungsvermögens bezeichnen.

Was zunächst den Verlauf der beiden durch (I) und (II) dargestellten Kontraktionen anbetrifft, so ist ersichtlich, dass beide Ausdrücke gleich Null werden, sobald man es mit den Bestandteilen allein zu thun hat. Nach den Gleichungen (1) und (2) ist das der Fall, wenn $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$ gleich Null oder gleich Eins ist. Denn $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$ bedeutet den Anteil, den die zweite Flüssigkeit an der Volumeinheit nimmt, und den man aus den Gewichtsteilen p_1 und p_2, in welchen man das Mischungsverhältnis in der Regel anzugeben pflegt, vorher zu berechnen hat. Trägt man dann die Werte für $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$ als Abscissen, als Ordinaten die zugehörigen Werte (I) und (II) auf, so erhält man regelmässig verlaufende Kontraktionskurven mit einem Maximum für ein bestimmtes mittleres Mischungsverhältnis.

Bezogen auf die gleichen Abscissen sind ferner D_v und $\mathfrak{N}_v$ die geraden Verbindungslinien von d_1 nach d_2 und von $\mathfrak{N}_1$ nach $\mathfrak{N}_2$. Jenachdem also die beobachteten D oberhalb oder unterhalb der geraden Linie $d_1 - d_2$ liegen, kann man ohne Rechnung aus der Zeichnung direkt ersehen, ob man es mit Kontraktion oder Dilatation der gemischten Volumina zu thun hat. Ebenso ist es mit $\mathfrak{N}$ und $\mathfrak{N}_v$.

Unsere Behauptung ist nun folgende:

1) Zwischen der Kontraktion des Brechungsvermögens und der Kontraktion des Volumens besteht folgende Beziehung:

$$(III) \qquad \frac{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}} = a\,\frac{D - D_v}{D},$$

mit einer Annäherung, welche über die bisherigen Resultate weit hinausreicht.

2) Die beiden Ausdrücke (I) und (II) haben stets das gleiche Vorzeichen.

3) Für Substanzen mit schwacher Dispersion wird die Konstante α von einem Wechsel der Farbe wenig oder gar nicht berührt. Stark dispergierende Substanzen zeigen eine stetige Zu- oder Abnahme der Konstante vom roten zum blauen Ende des Spektrums.

Zum Beweise dieser Sätze habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Kanditat Leon. Buchkremer das vorhandene Beobachtungsmaterial, ergänzt durch neue im physikalischen Institut zur Ausführung gelangte Messungen, einer numerischen Berechnung unterworfen. Ich will mich darauf beschränken, die obigen Sätze an einem Beispiel zu erläutern.

Vorher aber möchte ich darauf aufmerksam machen, dass der Beziehung (III) leicht eine andere Gestalt gegeben werden kann, wodurch es möglich ist, sie mit der bekannten und viel besprochenen Mischungsformel:

$$\frac{\mathfrak{R}}{D}(p_1+p_2)=\frac{\mathfrak{R}_1}{d_1}p_1+\frac{\mathfrak{R}_2}{d_2}p_2 \tag{3}$$

direkt zu vergleichen.

Die Gleichung (III) lässt sich nämlich schreiben:

$$\mathfrak{R}(1-\alpha c)=\mathfrak{R}_v,$$

unter c die durch (I) definierte Kontraktion der Volumeinheit verstanden. Ersetzt man dann $\mathfrak{R}_v$ durch den Ausdruck (2) und schreibt ferner nach (1) und (I)

$$v_1+v_2=\frac{p_1+p_2}{D_v} \quad \text{und} \quad D_v=D(1-c),$$

so entsteht folgende mit unserer Beziehung (III) identische Gleichung:

$$\frac{\mathfrak{R}}{D}\,\frac{1-\alpha c}{1-c}(p_1+p_2)=\frac{\mathfrak{R}_1}{d_1}p_1+\frac{\mathfrak{R}_2}{d_2}p_2. \tag{IIIa}$$

Hieraus ist ersichtlich, dass die obige Gleichung (3), welche man immer nur als eine Näherungsformel angesehen hat, in zwei Fällen mit unserer Formel zusammenfällt: einmal, wenn $c=0$, und ein andermal, wenn $\alpha=1$ ist. In Wirklichkeit dürfte beides nur sehr selten vorkommen. Denn unter den von uns berechneten Mischungen giebt es wohl einige, welche nur einen geringen Betrag für c ergeben haben, aber immer hatte man es mit regelmässig verlaufenden Kontraktionskurven zu thun. Und was die Konstante α anbetrifft, so hat sich für dieselbe stets ein Wert ergeben, der zwar in der Nähe von Eins lag, aber doch nie mit Eins vollkommen zusammenfiel.

Die Gleichung (3) steht somit mit der Erfahrung um so mehr im Einklang, je näher entweder c der Null oder α der Eins steht. An dem folgenden Beispiel lässt sich der Einfluss der Konstante α auf die Grösse der Abweichungen der Gleichung (3) deutlich verfolgen.

Ich habe als Beispiel die von Wüllner vorgenommenen Messungen an Gemischen aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff[1]) gewählt, weil hier die Abweichungen der Formel (3) besonders stark auftreten, und habe die Resultate der Berechnung in Tabelle I und II zusammengestellt.

Die erste Hälfte der Tabelle I enthält die der Rechnung zu Grunde gelegten Daten: das Mischungsverhältnis, die Dichten und die Brechungsindices. Letztere sind mittelst der Wüllner'schen Interpolationsformeln auf 20° reduziert. A bedeutet das von λ unabhängige Glied der auf 3 Glieder erweiterten Cauchy'schen Dispersionsformel, n_α, n_β und n_γ sind die Brechungsindices für die drei Wasserstofflinien.

Die zweite Hälfte der Tabelle I enthält die berechneten Werte für $\frac{v_2}{v_1+v_2}$, die Kontraktionen (I) und (II) und die Konstanten a. Wie

Tabelle I. Alkohol und Schwefelkohlenstoff.

Nr.	Mischungsverhältnis in Gewichtsteilen	D	A	n_α	n_β	n_γ
1	Alkohol	0·79028	1·35336	1·36065	1·36676	1·37026
2	1 Alkohol + 1·03111 Schwefelkohlenstoff	0·97177	1·43829	1·45450	1·47039	1·48041
3	1 „ + 2·12836 „	1·05425	1·47917	1·49996	1·52081	1·53409
4	1 „ + 3·955 „	1·12167	1·51360	1·53771	1·56279	1·57902
5	Schwefelkohlenstoff	1·26354	1·58642	1·61847	1·65268	1·67515

Nr.	$\frac{v_2}{v_1+v_2}$	$\frac{D-D_e}{D}$	A		n_α		n_β		n_γ	
			$\frac{\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_e}{\mathfrak{R}}$	a	$\frac{\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_e}{\mathfrak{R}}$	a	$\frac{\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_e}{\mathfrak{R}}$	a	$\frac{\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_e}{\mathfrak{R}}$	a
1	0	0	0	—	0	—	0	—	0	—
2	0·39386	— 0·00880	— 0·0157	1·78	— 0·0169	1·92	— 0·0191	2·17	— 0·0207	2·35
3	0·57289	— 0·00922	— 0·0161	1·75	— 0·0168	1·82	— 0·0187	2·03	— 0·0203	2·20
4	0·71367	— 0·00720	— 0·0121	1·67	— 0·0129	1·79	— 0·0143	1·98	— 0·0153	2·12
5	1·00000	0	0	—	0	—	0	—	0	—
			Mittel: 1·734		Mittel: 1·849		Mittel: 2·088		Mittel: 2·233	

[1]) Pogg. Ann. 133, 52. 1868.

Tabelle II. Alkohol und Schwefelkohlenstoff.

a.

Nr.	A	n_α	n_β	n_γ
1	0	0	0	0
2	+ 18	+ 30	+ 33	+ 49
3	+ 4	− 14	− 27	− 11
4	− 22	− 22	− 44	− 48
5	0	0	0	0

b.

Nr.	$\frac{D - D_v}{D}$ berechnet	D berechnet	D beobachtet	Δ
1	0	0·79628	0·79628	0
2	− 0·00905	0·97153	0·97177	− 2·4
3	− 0·00928	1·05419	1·05425	− 0·6
4	− 0·00698	1·12192	1·12167	+ 2·5
5	0	1·26354	1·26354	0

c.

Nr.	A	n_α	n_β	n_γ
1	0	0	0	0
2	+ 298	+ 367	+ 480	+ 566
3	+ 328	+ 375	+ 490	+ 596
4	+ 247	+ 304	+ 394	+ 462
5	0	0	0	0

d.

Nr.	A	n_α	n_β	n_γ
1	0	0	0	0
2	− 16	+ 46	+ 148	+ 227
3	− 26	− 7	+ 108	+ 269
4	− 50	+ 7	+ 67	+ 127
5	0	0	0	0

man sieht, sind im vorliegenden Falle die Kontraktionen sämtlich negativ. Das findet noch bei einigen anderen der von uns untersuchten Mischungen statt. Die überwiegende Mehrzahl aber zeigt statt einer Dilatation eine Verringerung des Volumens, d. h. positive Kontraktionen.

In der Tabelle II sind unter a die Differenzen verzeichnet, welche sich unter Zugrundelegung der für α erhaltenen Mittelwerte bei der Berechnung nach der von uns aufgestellten Beziehung (III) ergeben haben. Man erhält die berechneten Brechungsindices selbst durch Addition der angegebenen Differenzen zu den beobachteten. Es mag auffallen, dass in der Horizontalkolumne Nr. 2 nur positive, in der Kolumne Nr. 4 nur negative Differenzen stehen. Aber es ist das nur ein Beweis dafür, dass wir den Grund für die Abweichungen nicht in den Brechungsindices allein, sondern vorzugsweise in den Angaben über die Dichte und das Mischungsverhältnis zu suchen haben. Nach den Wüllner'schen Mitteilungen über das Verhalten der Mischungen aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff mit der Zeit, über den Einfluss der Verdunstung u. s. w. ist das auch sehr wahrscheinlich. Ich habe unter Zugrundelegung der Brechungsindices für A die Dichten für die einzelnen Mischungen zurückberechnet, und wie man aus der Zusammenstellung der beobachteten und berechneten Werte unter b der Tabelle II ersieht, gehen die Abweichungen nicht über 2·5 Einheiten der vierten Dezimale, also nicht über die möglichen Beobachtungsfehler hinaus.

Unter c der Tabelle II stehen die nach der früheren Mischungsformel (3) erhaltenen Differenzen, und endlich unter d diejenigen, welche bei Benutzung eines Mittelwertes für α ($\alpha = 1{\cdot}807$) nach unserer Beziehung (III) sich ergeben haben. Man sieht also, dass die Ergebnisse unserer Formel, selbst wenn man von der durch die starke Dispersion des Schwefelkohlenstoffs bedingten Veränderlichkeit der Konstante α mit der Farbe absieht, immer noch in besserer Übereinstimmung mit der Erfahrung sich befinden, als die der Gleichung (3).

Unsere Sätze lassen sich sogar auf Fälle ausdehnen, wo man ihre Gültigkeit nicht vermuten sollte. Ich habe nämlich gefunden, dass man unsere für die Mischungen von zwei verschiedenen Flüssigkeiten aufgestellten Beziehungen auf die durch Temperaturänderung hervorgerufenen Dichtigkeitsänderungen einer Flüssigkeit einfach übertragen kann. Um das zu ermöglichen, stelle ich mir eine Flüssigkeit von gegebener Temperatur vor als das Resultat der Mischung eines bestimmten Volumens der Flüssigkeit von höherer mit einem bestimmten anderen Volumen derselben Flüssigkeit von niederer Temperatur, und bringe die dabei stattfindende Volumänderung in Rechnung.

Die höhere Temperatur sei t_2, die niedere t_1, die zugehörigen spezifischen Wärmen σ_2 und σ_1, und die Mischungstemperatur t_m. Im Übrigen gelten unsere früheren Bezeichnungen. Da nach der Mischung die von der kälteren Flüssigkeit aufgenommene Wärme der von der wärmeren Flüssigkeit abgegebenen Wärme gleich sein muss, so ist:

$$p_1 \sigma_1 (t_m - t_1) = p_2 \sigma_2 (t_2 - t_m). \tag{4}$$

Aus dieser Gleichung lässt sich der Ausdruck für $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$ ableiten, mit anderen Worten, es lassen sich diejenigen Anteile der Flüssigkeit von den Temperaturen t_2 und t_1 an der Volumeinheit berechnen, welche behufs Erzeugung einer bestimmten zwischen t_2 und t_1 gelegenen Endtemperatur t_m gemischt werden müssen. Hat man einmal $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$ berechnet, so erhält man die bei der Mischung stattfindenden Kontraktionen der Volumeinheit und des Brechungsvermögens wieder nach unseren früheren Formeln (I) und (II).

Die Resultate der auf Wasser von 0° bis 100° ausgedehnten Berechnung sind in Tabelle III enthalten. Die den Entemperaturen $t_1 = 0°$ und $t_2 = 100°$ entsprechenden spezifischen Wärmen wurden zu $\sigma_1 = 1$ und $\sigma_2 = 1{\cdot}0412$[1]) angenommen. Zur Berechnung der Kontraktion des Bre-

[1]) Mittelwert aus den Landolt's Tabellen S. 176 entnommenen Angaben.

Tabelle III. Wasser 0° und Wasser 100°.

t_m	$\frac{v_2}{v_1+v_2}$	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_v}{\mathfrak{R}}$	α	n_D berechnet	Δ
0°	0	0	0	—	1·33411	0
4°	0·04007	0·00178	0·00180	1·01	1·33409	−1
10°	0·10015	0·00401	0·00413	1·030	1·33392	0
20°	0·20025	0·00665	0·00690	1·038	1·33325	+2
30°	0·30036	0·00832	0·00861	1·035	1·33224	+2
40°	0·40041	0·00905	0·00937	1·035	1·33092	+1
50°	0·50043	0·00905	0·00935	1·034	1·32933	+1
60°	0·90041	0·00839	0·00864	1·030	1·32753	0
70°	0·70036	0·00709	0·00731	1·032	1·32550	+1
80°	0·80027	0·00520	0·00535	1·030	1·32330	0
90°	0·60015	0·00294	0·00299	1·017	1·32097	−1
100°	0·10000	0	0	—	1·31843	0

chungsvermögens dienten die Angaben von Ketteler,[1]) und man sieht aus den Differenzen Δ, dass die Übereinstimmung unserer aus dem Mittelwert $\alpha = 1{\cdot}029$ und der Volumkontraktion hergeleiteten Brechungsindices mit der Wirklichkeit eine absolute ist. Mit Rücksicht auf den regelmässigen Verlauf der beiden Kontraktionskurven hat die oft besprochene Abnormität im Verlauf der Brechungsindices, dem Dichtigkeitsmaximum bei 4° gegenüber, nur eine nebensächliche Bedeutung. Ganz der Erfahrung entsprechend, nimmt nach unserer Formel der Brechungsindex stetig und unbekümmert um das Dichtigkeitsmaximum von 0° bis 100° ab.

In gleicher Weise wie bei Wasser habe ich die Ketteler'schen Beobachtungen an Alkohol (l. c. S. 529) zwischen −7·85° und 76·34° ($\sigma_1 = 0{\cdot}53$ und $\sigma_2 = 0{\cdot}76$) und an Schwefelkohlenstoff[2]) zwischen −20° und +40° ($\sigma_1 = 0{\cdot}2303$, $\sigma_2 = 0{\cdot}2401$) berechnet.[3])

Tabelle IV.
Alkohol (−7·85° und 76·44°).

t_m	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_v}{\mathfrak{R}}$	α
−7·85°	0	0	—
3·48°	−0·00211	−0·00168	0·80
12·98°	−0·00336	−0·00249	0·74
26·49°	−0·00437	−0·00275	0·63
39·89°	−0·00456	−0·00291	0·64
51·32°	−0·00398	−0·00304	0·77
61·58°	−0·00287	−0·00236	0·82
71·66°	−0·00112	−0·00096	0·88
76·34°	0	0	—

Tabelle V.
Schwefelkohlenstoff (−20° und 40°).

t_m	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_v}{\mathfrak{R}}$	α
−20°	0	0	—
−10°	0·00036	0·00032	0·90
0°	0·00067	0·00059	0·88
10°	0·00099	0·00093	0·93
20°	0·00101	0·00099	0·97
30°	0·00072	0·00068	0·94
40°	0	0	—

[1]) Wied. Ann. **33**, 515. 1888. [2]) Wied. Ann. **35**, 680. 1888.
[3]) Die spezifischen Wärmen sind Landolt's Tabellen S. 183 entnommen.

Tabelle VI. Eis 0° und Wasser 100°.

t_m	Zustand des Wassers	D	$\frac{v_2}{v_1+v_2}$	$\frac{D-D_e}{D}$	$\frac{\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_e}{\mathfrak{R}}$	a	nD berechnet	Differenz K	Differenz P
— 79·25°	Eis 0°	0·91674	0	0	0	—	1·30973	—	0
— 40°		(0·9780)	0·200	0·0510	0·0485	0·948	1·3270	—	—
— 15°	Unterkühltes Wasser	(0·9960)	0·33912	0·06509	0·06171	0·948	1·33324	—	—
— 10°		0·99814	0·36636	0·06516	0·06266	0·947	1·33386	— 20	— 2
— 5°		0·99930	0·39374	0·06600	0·06259	0·948	1·33407	— 8	0
— 2°		0·99970	0·41397	0·06562	0·06225	0·949	1·33410	—	+ 2
0°	Wasser	0·99987	0·42125	0·06548	0·06199	0·947	1·33414	— 3	— 3
4°		1·00000	0·44334	0·06467	0·06133	0·948	1·33407	+ 1	— 7
10°		0·99975	0·47665	0·06305	0·06002	0·952	1·33383	+ 9	— 3
20°		0·99826	0·53259	0·05929	0·05674	0·957	1·33308	+ 19	
40°		0·99235	0·64612	0·04890	0·04708	0·963	1·33068	+ 25	
60°		0·98338	0·76175	0·03530	0·03410	0·966	1·32731	+ 22	
80°		0·97194	0·87971	0·01885	0·01831	0·972	1·32116	+ 14	
100°		0·95866	1·00000	0	0	—	1·31843	0	

In die beiden vorstehenden Tabellen IV und V habe ich nur die Kontraktionen und die Quotienten a aufgenommen. Es ist bemerkenswert, dass Alkohol, abweichend von Wasser und Schwefelkohlenstoff, negative Kontraktionen ergeben hat. Die Übereinstimmung der berechneten Brechungsindices mit der Erfahrung war für Schwefelkohlenstoff wieder vollkommen, die grössten Differenzen betrugen 3 Einheiten der fünften Dezimale. Für Alkohol waren die Differenzen, wahrscheinlich infolge der grossen Verschiedenheit der spezifischen Wärmen beträchtlich grösser, aber auch hier gingen die Abweichungen nicht über 1 bis 2 Einheiten der vierten Dezimale.

Unsere Formel hat sich auch noch als brauchbar erwiesen, als ich versuchte, die Änderung des Aggregatzustandes zu überbrücken, um so die Wiedergabe der Indices auch des Wassers im unterkühlten Zustande zu ermöglichen. In den Ausdruck für $\frac{v_2}{v_1+v_2}$ tritt jetzt noch die Schmelzwärme des Eises ein, so dass die Gleichung:

(5) $p_1(79{\cdot}25+\sigma_1(t_m-t_1)) = p_2\sigma_2(t_2-t_m)$,

aus welcher sich $\frac{v_2}{v_1+v_2}$ ableitet, für alle Temperaturen

zwischen $-79{\cdot}25^0$ und $+100^0$ gültig bleibt. t_m zwischen $-79{\cdot}25^0$ und 0^0 bezeichnet die Temperatur des unterkühlten Wassers und nach unserer Rechnung geht das bis $-79{\cdot}25^0$ unterkühlte Wasser vollständig und ohne Volum- und Dichtigkeitsänderung in Eis von 0^0 über.

Der in der vorstehenden Tabelle VI für Eis angegebene Index ist das arithmetische Mittel aus den von mir früher beobachteten Hauptbrechungsindices des Eises[1]) ($n_0 = 1{\cdot}30907$, $n_e = 1{\cdot}31038$). Der Brechungsindiceskurve würden somit in Wirklichkeit zwei sehr nahe zusammenliegende Ausgangspunkte zukommen, und es hat nicht an vergeblichen Bemühungen gefehlt, bei dem unterkühlten Wasser Erscheinungen der Doppelbrechung aufzusuchen. Für die Dichtigkeit des Eises wurde der von Bunsen[2]) erhaltene Mittelwert 0·91674 der Rechnung zu Grunde gelegt. Die Dichtigkeitskurve ist nach Rosetti (Landolt's Tab. S. 34) bekannt von 100^0 abwärts bis -10^0, und die Kenntnis der Lichtbrechung des unterkühlten Wassers reicht nach meinen eigenen Beobachtungen (l. c. S. 332) ebenfalls bis -10^0. Das fehlende Stück der Dichtigkeitskurve wurde durch Zeichnung zu ersetzen gesucht, die fehlenden Stücke der Kontraktionskurven und der Kurve der Brechungsindices liessen sich dann durch Rechnung erhalten, oder der Zeichnung direkt entnehmen.

Beide Kontraktionskurven sind zwar unsymmetrisch, aber in ihrem Verlauf einander vollkommen proportional — das Maximum liegt für beide bei ungefähr -8^0 —, ein Beweis, dass wir es hier nicht mit einer zufälligen Übereinstimmung zu thun haben. Der Mittelwert 0·948 wurde bei der Berechnung der Indices benutzt. Die beiden Differenzenkolumnen beziehen sich auf die Ketteler'schen Werte (l. c.) und meine eigenen.

Ich muss es mir versagen, auf manche interessante Einzelheiten näher einzugehen. Man sieht, dass die Kurve der Indices in ihren wichtigsten Teilen auf die ungezwungenste Weise durch unsere Formel sich wiedergeben lässt. Dem Maximum der Dichte bei 4^0 gesellt sich nach unserer Berechnung ein Maximum des Brechungsindex bei, welches in grosser Übereinstimmung mit meinen Versuchen (l. c. S. 332) wenig unterhalb 0^0 sich befindet. Die verschiedene Lage der bezüglichen Maxima, ein Stein des Anstosses für alle bisherigen auf die „Konstanz des Refraktionsvermögens" gegründeten Ausdrücke, erscheint als eine natürliche Folge der vollkommenen Proportionalität der Kontraktion des Brechungsvermögens und der Kontraktion des Volumens.

Bonn, 1. November 1889.

---

[1]) Wied. Ann. **34**, 336. 1888. [2]) Pogg. Ann. **141**, 7. 1870.

Exner und Tuma.

Von

W. Ostwald.

Auf eine kurze Abwehr[1]) eines unbegründeten Angriffs der Herren Exner und Tuma[2]) gegen eine von mir angegebene Methode zur Bestimmung von Kontaktpotentialen zwischen Metallen und Elektrolyten ist von den genannten Herren ein zweiter Angriff erfolgt,[3]) der, wenn das Gewicht der vorgebrachten Gründe in einigem Verhältnis zu der Vehemenz der angewendeten Ausdrucksweise stände, unfehlbar tödlich wirken müsste. Indem ich in Bezug auf das zweite, von den Herren angewandte Beweismittel mich jeder Rivalität willig begebe, will ich kurz auf die Beschaffenheit des erstgenannten, der vorgebrachten Gründe eingehen.

Zunächst wehren sich die Herren gegen meinen Nachweis, dass sie sich mit den Ergebnissen von Helmholtz in Widerspruch gesetzt haben. Sie betonen jetzt ihr Einverständnis mit dessen Satze und wollen nur meine „falsche" Anwendung bestreiten. Obwohl sie die Arbeit von A. König[4]) zitieren, welche von Helmholtz veranlasst, der Akademie vorgelegt, und mit Anmerkungen begleitet wurde, in welcher die Beziehungen dargelegt werden, die unmittelbar zu der von mir benutzten Methode führen, haben sie dieselbe wohl nicht gelesen. Sonst hätten sie sich wohl überzeugt, dass es sich wirklich bei den Darlegungen von Helmholtz um die Erscheinungen an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und Elektrolyten handelt, welche nach Herren Exner und Tuma das Quecksilber „angreifen". Denn von den zwölf Versuchsreihen sind sechs mit Schwefelsäure, Salzsäure und, horribile dictu, Salpetersäure ausgeführt.

Es scheint den Herren ferner, dass ich die Bedeutung ihres Einwandes, dass die Sätze von Helmholtz z. B. für die Grenzfläche zwischen Quecksilber und Schwefelsäure nicht gelten, weil dort „chemische Wirkungen" stattfinden, „gefühlt habe", und die Methode durch ein in meiner Erwiderung beschriebenes Experiment „zu retten" versucht habe. Ein derartiges Gefühl habe ich in der That nicht gehabt, da ich unbewiesenen

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 354. [2]) Wien. Ak. **97**, Juli 1888. [3]) Rep. d. Physik **25**, 597. 1889. [4]) Wied. Ann. **66**, 1. 1882.

Behauptungen, selbst wenn sie von Herrn Exner aufgestellt werden, keine Bedeutung zuschreiben kann. Es hat sich bei dem fraglichen Versuch gar nicht um die „Rettung" meiner Methode gehandelt, sondern um die Widerlegung einer der vielen unbegründeten Annahmen der Herren Exner und Tuma.

Auch das Verdienst, das die Herren sich mit sichtbarer Genugthuung zuschreiben, mich von dem Vorhandensein einer in der chemischen Wirkung des Elektrolyts liegenden Fehlerquelle überzeugt zu haben, nehmen sie mit Unrecht in Anspruch. Sie schreiben: „Da müssen wir zunächst darauf aufmerksam machen, dass Herr Ostwald in seiner ursprünglichen Publikation noch der Meinung war, eine eventuelle chemische Aktion ändere nichts an der Richtigkeit der Resultate, und dass er erst durch unsere ‚Studien' von dem Vorhandensein einer Fehlerquelle überzeugt wurde; allein dies sind Umstände, welche Herr Ostwald gänzlich zu verschweigen für gut findet."

Dem gegenüber begnüge ich mich, aus meiner ersten Abhandlung (S. 602) folgende Stelle anzuführen: „Die Messungen mit Salpetersäure sind, weil die Metalle stark durch die Flüssigkeit angegriffen werden, sehr unsicher" u. s. w. Die von den Herren an ihre irrtümliche Behauptung gehängte und durch gesperrten Druck von ihnen hervorgehobene niedrige Verdächtigung darf ich wohl mit Stillschweigen übergehen, ebenso eine Reihe späterer ähnlicher Äusserungen.

Ich habe in meiner erwähnten Antwort gezeigt, dass in luftfreier Schwefelsäure Quecksilber sich nicht oxydiert. Ich habe Schwefelsäure gewählt, weil die meisten Beobachtungen der verschiedenen Physiker sich auf sie beziehen. Wenn an einem Elektrolyt erwiesen ist, dass die Lippmannschen Ströme ohne chemischen Vorgang erfolgen, so ist eben die „chemische Theorie" derselben widerlegt, und die nicht eben neue Thatsache, dass es Elektrolyte giebt, welche chemisch auf Quecksilber wirken, ändert daran nichts. Lufthaltige Schwefelsäure ist ein solcher Elektrolyt und deshalb habe ich die sekundäre Wirkung der Luft vermieden. Da die Lippmannschen Ströme auch in Schwefelsäure entstehen, welche durch Auskochen soweit von Luft befreit ist, dass die mit Hilfe des vorhandenen Restes möglicherweise sekundär gelösten Quecksilbermengen sich dem Nachweis entziehen, während die entsprechenden bewegten Elektrizitätsmengen eine weit grössere Menge des Metalls in Lösung gebracht haben müssten, so sehe ich darin den Nachweis, dass jene Ströme keinen chemischen Ursprung haben.

Dass ich für gewöhnlich nicht ausgekochte Flüssigkeiten benutzt habe, findet sich durch die Absicht gerechtfertigt, die Potentialdifferenz

solcher Lösungen gegen die Metalle zu messen. Ich bin somit der durch die Versuche am Kapillarelektrometer begründeten Meinung, dass die etwaigen Störungen durch den Luftgehalt meiner Lösungen zu geringfügig sind, um einen merklichen Einfluss zu üben. Das schliesst nicht aus, dass durch Vorgänge, welche viel energischer erfolgen, als der erwähnte, möglicherweise auch messbare Abweichungen bedingt werden.

Die Berechnung meines quantitativen Versuchs finden die Herren „sehr sonderbar". Sie erwägen die Möglichkeit, dass der Strom, den ich geschlossen hatte, doch vielleicht einen grossen Teil der Zeit unterbrochen war; darüber darf ich wohl hinweggehen. Ferner behaupten sie, das Äquivalent des Quecksilbers sei nicht mit 200, sondern mit 100 in Rechnung zu bringen; ich hoffe im Interesse der Herren, dass ihnen inzwischen selbst eingefallen ist, dass der Irrtum nicht auf meiner, sondern auf ihrer Seite liegt. Denn im Merkurosulfat, Hg^2SO^4, das hier allein in Frage kommt, ist wirklich das Äquivalent 200.[1])

Die Herren vermissen eine Angabe, welches das Gesamtvolum meiner Flüssigkeit war. Aus meiner Angabe, dass man in 100 ccm der Flüssigkeit 0·05 mg Quecksilber mit Sicherheit nachweisen kann, und dass die berechnete Menge von 0·2 mg viermal mehr betrug, wird ein Unbefangener schliessen, dass meine Flüssigkeitsmenge eben 100 ccm war. Dass ich dies nicht ausdrücklich angegeben habe, will ich gern als stylistischen Mangel bekennen.[2])

Ich habe also in den angewandten 100 ccm Schwefelsäure kein Quecksilber gefunden, während mindestens viermal mehr hätte vorhanden sein müssen, als ich leicht erkennen konnte. Alle Nebenumstände wirken dahin, die Menge des eventuell gelösten Quecksilbers zu vermehren; um so mehr durfte ich schliessen, dass jedenfalls keine der Elektrizitätsmenge entsprechende Quecksilbermenge gelöst war. Ich befand mich also keineswegs, wie die Herren meinen, an der Grenze des möglichen Nachweises, sondern um ein für einen Chemiker sehr ausreichendes Stück davon entfernt. Die Sicherheit, mit welcher ich den Erklärungsversuch der Herren für die Ursache der Lippmannschen Ströme verwarf, war vollkommen begründet.

Von den 13 Paragraphen, unter welchen die Herren alsdann meine

[1]) Nachdem Herrn Exner schon einmal ein böses Missgeschick mit dem Faktor $^1/_2$ widerfahren war (Wied. Ann. **12**, 310), wäre hier eine grössere Vorsicht seinerseits wohl am Platze gewesen.

[2]) Ebenso bekenne ich den Druckfehler; die Herren haben ihn richtig als solchen (S. 601, Anmerkung) erkannt, können sich aber die Genugthuung nicht versagen, ihn gleichfalls einen „Irrtum" zu nennen.

Verurteilung aussprechen, erweist sich somit jeder einzelne unbegründet. Weder stehen sie mit v. Helmholtz in Übereinstimmung, noch habe ich bezüglich der Störungen durch chemische Wirkung meine Meinung geändert, noch habe ich in der Berechnung des Quecksilberäquivalents einen Fehler begangen u. s. w. u. s. w. Wohl aber haben die Herren ausreichendes Material zu einem Urteil über ihre Sicherheit in der Handhabung der Wissenschaft geliefert. Sie gehen (S. 604) zu der Frage über, woher die Energie der Lippmannschen Ströme stamme. Sie hätten sich hierüber vollständige Auskunft aus der wohlbekannten Abhandlung[1]) des Entdeckers dieser Ströme verschaffen können und wären möglicherweise nicht auf ihren Irrweg geraten, wenn sie das rechtzeitig gethan hätten. Merkwürdigerweise haben die Herren aber wirklich auch an die „Schwerkraft" gedacht (S. 604), „aber eine einfache Rechnung zeigt, dass sie nicht im entferntesten zur Erzeugung der Stromenergie hinreicht."

Nehmen wir von S. 608 den grössten Wert für die Stromenergie, welchen die Herren beobachtet haben, 0·55 D oder 0·6 V bei 0·000008 Ampère. Da $1\,V = 10^8\,g.cm.s$ und $1\,A = 10^{-1}\,g.cm.s$ ist, so beträgt die Stromenergie $0{\cdot}6 \times 0{\cdot}000008 \times 10^7 = 48\,cm.g.s$. Die verbrauchte Gravitationsenergie lässt sich nur schätzen, da keine Angaben vorliegen. Nimmt man an, was jedenfalls viel zu klein ist, dass in der Sekunde 0·01 g Quecksilber unter einer Druckhöhe von 30 cm ausgeflossen sind, so beträgt die Gravitationsarbeit, in runder Zahl $g = 1000$ gesetzt, noch immer $300\,cm.g.s$, also reichlich sechsmal mehr, als die Stromenergie.

Es ist nicht zu zweifeln, dass die von den Herren ausgeführte Rechnung „einfach" war; sie scheint aber nicht ganz richtig gewesen zu sein.

Wie verfahren die Herren, um S. 610 und 611 die „Haltlosigkeit" der Vorstellung, „als könne man durch Kompensation eines Kapillarelektrometers die Potentialdifferenz zwischen Meniskus und Flüssigkeit beliebig variieren", zu erweisen? Sie erklären, „dass es ihnen nicht möglich war, dafür in irgend einem Satze der Elektrizitätslehre eine Stütze zu finden". Für die beschämende Beschaffenheit eines solchen Geständnisses, laut welchem sie keine Kenntnis davon haben, dass die elektromotorische Kraft der Polarisation, so lange das Maximum nicht erreicht ist, von der Flächendichte der Jonen auf den Elektroden abhängt, scheinen die Herren kein Gefühl zu besitzen.

Es hiesse die Geduld der Leser dieser Zeitschrift unbillig in Anspruch nehmen, wenn ich auf die zahllosen weiteren Unzulänglichkeiten der durch das Vorstehende wohl genügend gekennzeichneten Abhandlung eingehen wollte.

[1]) Ann. chim. phys. (5) 5, 494. 1875.

Nur über die von den Herren angestellte Wiederholung meines Versuchs, durch welchen ich erwiesen hatte, dass die chemische Einwirkung der Schwefelsäure auf das Quecksilber nicht die Ursache der Lippmannschen Ströme sein kann, will ich einige Worte sagen. Sie finden nach 18stündiger Bethätigung ihres Tropfapparates in Schwefelsäure und Salzsäure erhebliche Mengen Quecksilber in Lösung. Dies beweist nur, dass irgend welche Umstände nicht ausgeschlossen waren, durch die eine sekundäre Lösung von Quecksilber verursacht wird, und ihre Versuche fallen daher gegenüber dem meinigen, bei welchem dies gelungen war, nicht ins Gewicht. Denn ich wiederhole: ist es auch nur in einem Falle nachgewiesen, dass die Lippmannschen Ströme ohne äquivalenten chemischen Vorgang stattfinden, so ist damit eben die Unrichtigkeit der Annahme, dass sie chemischen Ursprungs seien, ausser Zweifel gestellt.

Zum Schluss ihrer Abhandlung erklären die Herren die Frage nach der Anwendbarkeit der Tropfelektroden nach jeder Richtung hin für erledigt und versprechen, falls ich mich unbelehrbar zeigen sollte, auch fernerhin die Mühe nicht zu scheuen, mir meine Irrtümer nachzuweisen. Ich möchte den Herren vorschlagen, diese Mühe sich lieber nicht zu machen. So dankbar ich für jede Belehrung bin, so ist doch weder die Beschaffenheit der früheren wissenschaftlichen Leistungen Herrn Exners — der andere Herr kommt noch nicht in Betracht — noch auch ihre Handhabung physikalischer Gesetze, wie sie in ihrer in Rede stehenden Schrift zur Geltung kommt, derart, dass eine von dieser Seite kommende Belehrung mit Vertrauen entgegen genommen werden könnte. Auch habe ich aus den 18 Seiten ihrer Abhandlung an objektiver Belehrung nur den Nachweis des Druckfehlers in meiner Notiz gewinnen können.

Zu einer Fortsetzung der Polemik werde ich mich schwerlich entschliessen. Die Herren meinerseits zu belehren, fühle ich keinen Beruf, und dass Schriften, wie die in Rede stehende, irgend welchen störenden Einfluss auf die Entwickelung der Wissenschaft ausüben werden, glaube ich nicht befürchten zu müssen. Auch kämpfen wir mit zu ungleichen Waffen. Die wissenschaftliche Moralität des Gegners zu polemischen Zwecken anzutasten, wie es die Herren wiederholt thun, fühle ich mich ausser Stande; ich werde mich nach wie vor begnügen, die Ursache der Fehler, welche sie machen, nicht in der Beschaffenheit ihrer Moral, sondern in der ihres Intellekts zu suchen.

Leipzig, November 1889.

Referate.

100. Über die Leitfähigkeit der Elektrolyte bei sehr hohen Temperaturen von L. Poincaré (C. r. **109**, 174—176. 1889). Nach der von Bouty und dem Verfasser (**2**, 767) benutzten Methode wurde für geschmolzenes Chlorkalium und -natrium die Leitfähigkeit wie folgt gefunden:

$KCl: C_t = 1{\cdot}80\,(1 + 0{\cdot}0066\,(t - 750))$ zwischen 700° und 800°
$NaCl: C_t = 3{\cdot}15\,(1 + 0{\cdot}0064\,(t - 750))$ „ 715° „ 800°.

Die Dichten sind beiderseits gleich, etwa 1·65. Die molekularen Leitfähigkeiten sind $\gamma_t = 0{\cdot}0813$ für KCl, 0·112 für $NaCl$. Die benutzten Einheiten sind leider nicht angegeben.

Beim Erstarren wird die Leitfähigkeit plötzlich 500mal kleiner und das erstarrte Salz hat einen sehr hohen Temperaturkoeffizienten. *W. O.*

---

101. Über die Kontraktion in den Lösungen von Charpy (C. r. **109**, 299 bis 301. 1889). Die Kontraktion wird im Anschluss an Gouy und Chaperon gegeben durch $K = \frac{D_0}{D}\left(1 + \frac{S}{D}\frac{dD}{dS}\right)$, wo S das Gewicht des Salzes in 100 Teilen Lösung, D die Dichte derselben ist. Die Grösse nimmt mit steigender Konzentration ab. Stellt man die Beziehung graphisch dar, und zwar $1 - K$ als Abscisse, $\frac{1-K}{P}$, wo P das Gewicht des Gelösten in 100 Teilen Lösungsmittel ist, als Ordinate, so erhält man für verdünnte Lösungen ein beschleunigtes Ansteigen von K, bei konzentrierteren einen annähernd geradlinigen Verlauf, der bei manchen Stoffen (NH^4Cl, $NaCl$, $Sr(C^2H^3O^2)^2$, CH^3CO^2H) parallel der Abscissenaxe ist; bei anderen ist der Teil geneigt. Verlängert man den geradlinigen Teil bis zur Ordinatenaxe und multipliziert den entsprechenden Wert von $\frac{1-K}{P}$ mit dem Molekulargewicht, so erhält man für NH^4Cl, KCl, $NaCl$, $LiCl$, CH^3CO^2H, HCO^2H Werte zwischen 0·0128 und 0·0144; für K_2SO^4, Na^2SO^4, K^2CO^3 Werte zwischen 0·026 und 0·029, $FeSO^4$, $ZnSO^4$, $MgSO^4$ Werte zwischen 0·057 und 0·067.
W. O.

---

102. Über eine Methode zur Bestimmung der Affinitätsgrössen organischer Basen und Säuren von E. Lellmann (Ber. **22**, 2101—2103. 1889). Es sollen chemische Gleichgewichtszustände auf colorimetrischem Wege bestimmt werden, wozu der Verfasser sich der Farbänderungen bedienen will, welche beim Übergang von saurer zu basischer Reaktion und umgekehrt vollziehen. Es sind vorläufige Versuche mit Dimethylazoamidobenzol und den salzsauren Salzen von Anilin, β-Naphtylamin, α-Naphtylamin angestellt worden, welche die drei Basen in der angegebenen Reihenfolge schwächer ergaben, ferner wurde mit Hülfe von Phenolphtaleïn festgestellt, dass das Phenolhydroxyl im salicylsauren Natron, Phenol, *m*-oxybenzoësauren und *p*-oxybenzoësauren Natron zunehmend stärker wird.

Der Widerspruch, den der Verfasser hierin gegen des Referenten Ergebnisse an den Oxybenzoësäuren findet, ist nur scheinbar, da der Verfasser gar nicht die freien Säuren, sondern ihre Natronsalze untersucht hat.

Der Verfasser wünscht sich die Anwendung dieser Methode auf einige Zeit vorzubehalten. Es ist auf das lebhafteste zu bedauern, dass die leidige Praxis des Reservierens bestimmter Forschungsgebiete auch in der physikalischen Chemie Platz zu greifen beginnt. Solche Ansprüche, welche dem Fortschritt der Wissenschaft nur nachteilig sein können, werden in der Physik nie erhoben. In dem vorliegenden Falle bestehen sie ausserdem nicht zu Recht, da das fragliche Prinzip bereits mehrfach, z. B. von Brücke, Settegast u. A. angewendet worden ist.

Der Verfasser spricht gelegentlich die Vermutung aus, dass die vom Referenten gemessene, aus *p*-Toluidin durch Sulfonieren gewonnene Säure, welche eine unerwartet kleine Affinitätskonstante ergab (diese Zeitschr. **3**, 412) ein Gemenge einer *o*- und *m*-Verbindung gewesen sei. Abgesehen davon, dass selbstverständlich angesichts des auffälligen Ergebnisses die Darstellungen wiederholt, und die Präparate vielfach umkrystallisiert wurden, ohne andere Zahlen zu ergeben, ist die Unveränderlichkeit der Konstanten, deren grösste Abweichungen vom Mittel zwei Prozent betragen, allerdings ein bündiger Beweis dagegen, dass ein Gemenge von Säuren, deren Konstanten sich etwa wie 1 : 15 verhalten müssten, vorliegt. Herrn Lellmanns Meinung über diesen Gegenstand dürfte gegenüber den Erfahrungen des Referenten doch nicht zur Entscheidung der Frage ausreichen.

W. O.

---

103. Das Boyle-Mariottesche Gesetz für Drucke unter einer Atmosphäre von E. van der Ven (Wied. Ann. **38**, 302–311. 1889). Die Versuche werden nach der Methode von Siljeström mit sehr verfeinerten Hilfsmitteln ausgeführt. Die Beobachtungen ergeben, dass wenn das Produkt pv aus Druck und Volum für $p = 24{\cdot}8$ cm Quecksilber gleich Eins gesetzt wird, dann für andere Drucke pv folgende Werte annimmt:

p	pv
6·2	0·9873
3·1	0·9811
1·6	0·9740

Die Luft vergrössert ihr Volum nicht in dem Verhältnis der Druckabnahme, sondern weniger, oder die ausgedehnte Luft zeigt einen geringeren Druck, als sie nach dem Boyleschen Gesetz sollte. Das Ergebnis wird als vorläufiges mitgeteilt.

W. O.

---

104. Untersuchungen über die Flüchtigkeit der Kohlenstoffverbindungen von L. Henry (Bull. Ac. Belg. (3) **18**, 168—186. 1889). Der Verfasser hat schon mehrfach betont, dass die gegenseitige Annäherung negativer Substituenten die Flüchtigkeit steigert. Es zeigt sich dies auch an den cyansubstituierten Fettsäureestern. Es ist der Siedepunkt von:

		Diff.
Cyanameisensäure-Äthylester	115°	
		95
Cyanessigsäure-Äthylester	210°	
		18
β-Cyanpropionsäure-Äthylester	228°	
		17
γ-Cyanbuttersäure-Äthylester	245°	

Während zwischen den beiden ersten Homologen der ungeheure Unterschied von 95° besteht, nehmen zwischen den anderen die Unterschiede ihren gewöhnlichen Wert an. Der fragliche Einfluss erstreckt sich also nur über ein CH^2. Ähnliches wird an vielen anderen Beispielen nachgewiesen. *W. O.*

---

105. Dynamische Theorie des Albumin-Ammoniaks von R. B. Warder (Am. Chem. Journ. **11**, 365—378. 1889). Unter dem obenstehenden etwas seltsamen Titel giebt der Verfasser eine Theorie der Destillation eines Gemenges ungleich flüchtiger Stoffe. Die Frage war, ob man, wenn man die Destillation eines ammoniakhaltigen Gemenges in einem bestimmten Stadium unterbricht, eine Korrektur für den noch nicht übergegangenen Teil anbringen kann; sie war bei Gelegenheit von Trinkwasseruntersuchungen entstanden.

Sei x das Volum der Flüssigkeit in der Retorte, y das Gewicht des Ammoniaks daselbst, z das Gewicht des Ammoniaks im Destillat. Dann ist $\frac{y}{x}$ die Konzentration in der Retorte, $\frac{dy}{dx} = -\frac{dz}{dx}$ die Konzentration des Destillates. Man darf beide proportional setzen; sei k der Faktor oder „Flüchtigkeitskoeffizient", so ist $\frac{dy}{dx} = k\frac{y}{x}$ oder durch Integration, wenn die Anfangswerte mit x_0 und y_0 bezeichnet werden:

$$log.\frac{y}{y_0} = k\, log.\frac{x}{x_0}.$$

Versuche ergeben, dass in der That k genügend konstant ist; bei verschiedenen Messungen wurden 12·4 bis 13·5 als äusserste Werte erhalten. Somit kann man das Verhältnis des überdestillierten Ammoniaks zum gesamten für jedes Stadium der Destillation vorausberechnen.

Entsteht das Ammoniak erst unter der Destillation, so erhält man unter Annahme des Massenwirkungsgesetzes leicht

$$-log.\frac{u}{u_0} = A\frac{x_0 - x}{x},$$

wo u der stickstoffhaltige Körper ist, durch dessen Umwandlung das Ammoniak entsteht, und A von der Konzentration der Reagentien, Kali und Kaliumpermanganat, abhängt. Je nach dem Werte von A nimmt die Kurve verschiedene Formen an.

Der Verfasser diskutiert weiter die Gleichungen, die sich für besondere Fälle ergeben, sowie die Anwendbarkeit derselben zur analytischen Praxis; die Berechnung vorhandener Messungen zeigt, dass in den meisten Fällen mehrfache Reaktionen stattfinden müssen, die den einfachen angesetzten Bedingungen nicht entsprechen. *W. O.*

---

106. Über Helmholtz' Theorie der Tropfelektroden und die Potentialdifferenz zwischen reinem Quecksilber und Elektrolyten von J. Brown (Phil. Mag. **28**, 384—392. 1889). Der Verfasser fühlt sich durch die Arbeit von Exner und Tuma (Vgl. **3**, 354) ermutigt, auch seine Zweifel an der Richtigkeit der Helmholtzschen Theorie auszudrücken. Er meint aus derselben schliessen zu müssen, dass der Strom durch die fallenden Quecksilbertropfen geführt wird, und

findet damit im Widerspruch, dass nach seinen Versuchen die Verkürzung der Fallstrecke die elektromotorische Kraft ungeändert lässt, und die Stromstärke steigert. Indessen ist dies in voller Übereinstimmung mit der Helmholtzschen Theorie. Denn der Strom wird nicht, wie der Verfasser meint, durch die fallenden Tropfen geführt, da dieselben mit einer Doppelschicht umkleidet sind nnd somit gleiche Mengen entgegengesetzter Elektrizität führen; derselbe wird vielmehr dadurch bedingt, dass beim Verschwinden der Tropfen im unteren Quecksilber die beiden Elektrizitäten der Doppelschicht sich trennen, die des Quecksilbers geht in die metallische Leitung und die des Elektrolyts begiebt sich durch die Flüssigkeit nach der Abtropfstelle. In dem Masse, als dies geschieht, bilden sich an den neuen Tropfen die Doppelschichten aus; somit hängt der Strom von der Leitung des Elektrolyts ab. Die Potentialdifferenz ist dagegen wesentlich von der Güte der Elektrode, d. h. vom Verhältnis zwischen Querschnitt und Tropfenoberfläche abhängig, solange das Maximum nicht erreicht ist.

Der Verfasser hält es nicht für wahrscheinlich, dass Quecksilber gegen Schwefelsäure positiv sein kann, da die Auflösung des Metalls in der Säure dasselbe negativ zurücklassen müsse. Ich verweise deshalb auf die letzte Seite meiner Abhandlung; die dort ausgesprochene Vermuthung scheint durch neuere Arbeiten von Warburg eine kräftige Stütze zu erhalten. Ich hoffe, bald auf diese Fragen zurückkommen zu können, und bei dieser Gelegenheit auch einige weitere Irrtümer, welche in diesem schwierigen Gebiete entstanden sind, aufzuklären. *W. O.*

---

107. Chemische Wirkung zwischen festen Stoffen von W. Hallock (Sill. Am. Journ. **37**, 402—405. 1889). Wenn Kalium und Natrium unter Steinöl die flüssige Legierung bilden, so fällt die Temperatur. Spalten in Eis füllen sich mit Eis, wenn die Stücke unter Wasser von 0° aufbewahrt werden. Der Verfasser erklärt dies durch die bekannten kinetischen Betrachtungen und neigt dazu, alle Wirkungen zwischen festen Stoffen auf die Thätigkeit von Dämpfen oder gelösten Teilen zurückzuführen. *W. O.*

---

108. Optische Mitteilungen von H. Ebert (Physikalisch-medizinische Societät Erlangen, Juli 1889). 1) Es wird zunächst ein Spektrograph beschrieben, der aus einem Hohlspiegel und einem spiegelnden Plangitter besteht. In der Brennebene des ersteren ist etwas ausserhalb der Axe der Spalt angebracht; das vom Hohlspiegel parallel zurückkehrende Licht trifft auf das Gitter, geht zum Hohlspiegel zurück und wird in der Brennebene, wieder etwas ausserhalb der Axe, zu einem Bilde vereinigt. Durch Drehung des Gitters lässt sich jeder Punkt des Spektrums in das Okular, resp. auf die Platte bringen.

2) Der Absorptionskoeffizient des Jods ist nicht konstant, sondern nimmt mit steigender Temperatur langsam ab, entsprechend der Dissociation des Joddampfes aus komplizierteren in einfachere Molekeln. (Indessen scheint bisher noch keine Untersuchung vorzuliegen, welche beweist, dass es Stoffe giebt, deren Absorptionskoeffizient von der Temperatur unabhängig ist. D. Ref.).

3) Photometrische Untersuchungen an Flammen im Ultraviolett haben den Verfasser überzeugt, dass es sich hier nicht um eine gewöhnliche Glüherscheinung handelt, sondern um eine Art Phosphorescenz, die von der Temperatur ziemlich unabhängig ist.

4) Für den vom Verfasser aus Interferenzerscheinungen abgeleiteten Widerspruch zwischen dem Dopplerschen Prinzip und der kinetischen Gastheorie (**3,** 233) werden aus dem sehr kleinen Abstande von Linien im Sonnenspektrum weitere Bestätigungen gefunden, auch wird eine Lösung des Widerspruches in Aussicht gestellt. *W. O.*

---

109. Das Aneroid-Thermoskop, ein neues Demonstrations-Instrument von G. Karsten (Schriften des naturwissenschaftlichen Vereins für Schleswig-Holstein **8,** Heft 1. 1889). Der Verfasser verbindet den Hohlraum eines Aneroids mit weit sichtbarer Skala mit einem T-Rohr, von dem ein Schenkel zu einem Lufthermometergefäss führt, der andere einen Hahn trägt, um den Druck beliebig auszugleichen. Gleichzeitig wird eine Anzahl von Versuchen beschrieben, welche mit diesem Instrument ausgeführt werden können. Die Empfindlichkeit ist ziemlich bedeutend; 8 Temperaturgrade gaben 43 Bogengrade Ausschlag. *W. O.*

---

110. Über das Schweben feiner fester Teilchen in Flüssigkeiten von C. Barus (Sill. Am. Journ. **37,** 122—129. 1889). Der Verfasser skizziert eine mathematische Theorie des Schwebens, die indessen nicht alle bekannten Thatsachen wiedergiebt und erörtert die verschiedenen Anschauungen über die Ursache der Erscheinung, dass gewisse Stoffe mit Wasser fast permanent aufgeschlämmt bleiben und durch Zusätze, z. B. Salzsäure, gefällt werden. Ihm scheint die wahrscheinlichste Ursache in der Oberflächenenergie des Wassers zu liegen, wodurch bedingt würde, dass die Grenzfläche zwischen dem Wasser und dem Stoff ein Maximum zu werden sucht, derselbe sich also aufschlämmt. *W. O.*

---

111. Über die gleichzeitige Bildung von Wasser und Chlorwasserstoff von P. Hautefeuille und J. Margottet (C. r. **109,** 641—643. 1889). Die von den Schülern L. Meyers ausgeführten Versuche über die gleichzeitige Verbrennung von Wasserstoff mit Chlor und Sauerstoff werden mit wesentlich demselben Ergebnis, dass der Wasserstoff fast ausschliesslich zum Chlor geht, wiederholt; jener älteren Versuche wird dabei nicht gedacht. Ein Unterschied gegen jene Versuche findet sich insofern, als die mit dem Sauerstoff sich verbindende Menge Chlor grösser gefunden wird, als dort; bei dem Verhältnis $O^2 : 2H^2 : 2Cl^2$ bildet etwa $^1/_5$ des Wasserstoffs Wasser.

Auch die längst erledigte Annahme Bunsens, dass bei Gasen eine Teilung nach einfachen Volumverhältnissen stattfinde, wird noch einmal widerlegt.

W. O.

---

112. Neue Bemerkungen über die wechselseitigen Verdrängungen zwischen dem Sauerstoff und den Halogenen von M. Berthelot (C. r. **109,** 546–548. 1889). Während konzentrierte Salzsäure durch Sauerstoff auch im Licht nicht zersetzt wird,[1]) geschieht dies ziemlich leicht, wenn Manganchlorür zugegen ist. Die

[1]) Dies ist unrichtig; konzentrierte Salzsäure, die im Licht gestanden hat, besitzt immer die Fähigkeit, aus Jodkalium oder Jodwasserstoff Jod frei zu machen.

Flüssigkeit färbt sich dunkel, und es bildet sich wahrscheinlich die Verbindung $MnCl^4$, welche in $MnCl^2$ und Cl^2 zerfällt. Eisenchlorid wirkt sehr viel schwächer.

Der Verfasser bemerkt, dass auf solche Weise die intermediären Verbindungen sozusagen als Leitern dienen, um exothermische Vorgänge, die erfolgen könnten, es aber allein nicht thun, zu ermöglichen. Er nennt das die thermochemische Theorie der Kontaktwirkungen, die er seit 1865 entwickelt habe.

Eine zweite Notiz (ib. 590—597) bezieht sich auf Bromwasserstoff und Jodwasserstoff und bringt weitere Variationen der bekannten Weise des Verfassers, Reaktionen, die unter Wärmeverbrauch stattfinden, durch die Annahme intermediärer, dissociierter Verbindungen zu erklären. *W. O.*

---

113. Die Verkettung der Atomgewichte der Elemente von Delauney (C. r. **109,** 526—527. 1889). Der Verfasser findet, dass die Unterschiede der aufeinanderfolgenden Zahlenwerte der Elemente durch die Quadratwurzeln harmonischer Zahlen, d. h. solcher, welche nur die Faktoren 2, 3 und 5 enthalten, sich darstellen lassen. *W. O.*

---

114. Bildungswärme der Salze der Phenylendiamine von L. Vignon (C. r. **109,** 477—479. 1889). Metaphenylendiamin löst sich in Wasser mit $-32\,K$ und giebt folgende Neutralisationswärmen:

HCl	$70\,K$	$2HCl$	$117\,K$
$^1/_2H^2SO^4$	83 „	H^2SO^4	142 „
CH^3CO^2H	44 „	$2CH^3CO^2H$	60 „
$^1/_2C^2O^4H^2$	66 „	$C^2O^4H^2$	86 „

Orthophenylendiamin konnte nur untersucht werden, indem man das Chlorhydrid $C^6H^4(NH^2)^2.3HCl.5H^2O$ in Wasser löste ($-82\,K$) und die Lösung successive mit $3KOH$ behandelte; die Wärmetönung war 122, 228, $298\,K$ für 1, 2 und $3KOH$; die Basis blieb gelöst. Dies lässt berechnen, dass das erste Äquivalent Chlorwasserstoff $67\,K$, die beiden ersten zusammen $101\,K$ geben. *W. O.*

---

115. Einige ergänzende thermochemische Daten von J. Ossipow (C. r. **109,** 475—476. 1889). Maleïnsäureanhydrid löst sich in Kalilauge mit $316\,K$, Fumarsäure mit $202{\cdot}4\,K$. Der Übergang des ersteren in letztere würde also $114\,K$ entwickeln.

Ferner ergänzt und berichtigt der Verfasser frühere Angaben in folgender Tabelle:

	Verbrennungswärme bei konst. Volum	bei konst. Druck
Traubensäure, wasserhaltig	2784	2776
Traubensäure, wasserfrei	2795	2787
Zimmtsäure	10423	10428
Atropasäure	10438	10443
Terebinsäure	7784	7786
Teraconsäure	7961	7964
α-Diphenylbernsteinsäure	18483	18491

	Verbrennungswärme bei konst. Volum	bei konst. Druck	
β-Diphenylbernsteinsäure	18229	18237	
Traubensaures Methyl	6184	6182	
Rechtsweinsaures Methyl	6195	6192	
Dimethylbernsteinsaures Äthyl	12969	12982	
Isodimethylbernseinsaures Äthyl	13036	13049	
Fumarsaures Methyl	6613	6653	
Maleïnsaures Methyl	6696	6696	
Maleïnsäureanhydrid	3369	3364	*W. O.*

---

116. Über die Verdampfungswärme des Kohlendioxyds in der Nähe des kritischen Punktes von E. Mathias (C. r. **109,** 470—473. 1889). Der Verfasser hat früher (**2,** 508) eine Methode angegeben, um die Verdampfungswärme bei konstanter Temperatur zu messen, indem man die dem Calorimeter entzogene Wärme durch Zusatz von Schwefelsäure zum Calorimeterwasser ersetzt. Auf diese Weise wurde gefunden:

Temperatur	Verdampfungswärme	ber.
6·65°	507·6 *K*	510·5 *K*
12·35°	449·7 „	452·3 „
16·46°	399·2 „	403·0 „
22·04°	318·0 „	320·0 „
26·53°	225·0 „	228·0 „
28·13°	193·5 „	183·4 „
29·85°	144·0 „	116·4 „
30·59°	72·6 „	70·1 „
30·82°	37·2 „	46·1 „

Die unter ber. stehenden Zahlen sind nach der Formel:

$$L^2 = 118{\cdot}485\,(31 - t) - 0{\cdot}4707\,(31 - t)^2$$

erhalten, welche von Cailletet und Mathias (Journ. de phys. **5,** 562. 1885) aus der bekannten Gleichung

$$L = T(u' - u)\frac{dp}{dT}$$

mittelst der Daten für u, u' und $\frac{dp}{dT}$ abgeleitet wurde; beide Reihen stimmen genügend.

Jedenfalls zeigen die Versuche, dass die latente Wärme beim kritischen Punkt Null wird, und somit auch $u' = u$ sein muss. (Vgl. **4,** 495, Ref. 92).

W. O.

---

117. Über die Phenoldisulfosäure von Allain Le Canu (C. r. **109,** 442 bis 444. 1889). Beim Stehen von Phenol neben Schwefelsäure im Vakuum wurde eine Phenoldisulfosäure erhalten, deren Baryumsalz, $C^6H^4O.S^2O^6Ba + 4H^2O$, eine Lösungswärme von $-78\,K$ gab. Die successive Zersetzung mit Schwefelsäure gab 95·2 und 95·1 K für die beiden Äquivalente, woraus die Neutralisationswärme zu $273 = 2 \times 136{\cdot}5\,K$ folgt. Die freie Säure gab mit Natron 133·2 und 133·9 K; ein drittes Äquivalent Natron entwickelte noch 92·8 K. *W. O.*

118. Untersuchungen über die Sulfite von P.-J. Hartog (C. r. **109,** 436 bis 439. 1889). Aus gemischten Lösungen von Natrium- und Ammoniumsulfit erhält man ein Salz $Na^2AmHS^2O^6.4H^2O$. Die Lösungswärme desselben ist 154 K. Andererseits giebt festes Natriummetasulfit mit Ammoniak nach $Na^2S^2O^5 + NH^3OH\,Aq. = Na^2AmHS^2O^6\,Aq.$ 78 K, so dass die Bildungswärme des krystallisierten Salzes aus den fest gedachten Salzen 98 K beträgt.

Die obenstehenden Zahlen gelten für frisch hergestelltes Natriummetasulfit; ein älteres Präparat gab 13 K weniger beim Auflösen in Ammoniak.

Ein weiteres Äquivalent Ammoniak giebt 119 K. Der Verfasser spricht die Vermutung aus, dass die Molekeln der Metasulfite 4 Atome Metall enthalten, weil das dritte und vierte Äquivalent beim Sättigen mit Ammoniak verschiedene Werte geben. *W. O.*

---

119. Das Molekulargewicht einiger Stoffe nach dem Siedepunkt ihrer Lösungen von H. W. Wiley (Chem. N. **60,** 189—190. 1889). Der Verfasser will wie Beckmann (**3,** 606) die Siedepunktserhöhung einer Lösung als Mittel zur Molekulargewichtsbestimmung benutzen, und bestimmt mit Hülfe von Chlornatrium den erforderlichen Faktor zu 8·968. Die weitere Untersuchung von KCl, KBr, KJ, KNO^3, $K^2Cr^2O^7$, $NaNO^3$ giebt ziemlich gute Zahlen, dagegen findet er für Oxalsäure und Zucker nur die halben Molekulargewichte. Dass dafür längst eine genügende Erklärung vorhanden ist, scheint dem Verfasser unbekannt zu sein. *W. O.*

---

120. Über die kinetische Theorie der Dissociationserscheinungen in Gasen von Ladislaus Natanson (Wied. Ann. **38,** 288. 1889). Die kinetische Theorie der Dissociationserscheinungen kann nicht vollständig durchgeführt werden ohne Annahmen über die Verbindungsweise der Atome in Molekülen. Die Aufgabe der Abhandlung ist es, derartige, mit der Erfahrung verträgliche, andererseits aber möglichst allgemeine Annahmen zu diskutieren. Es wird der einfachste Fall betrachtet, wenn sich im Raume v zugleich N_2 zweiatomige Moleküle und N_1 Atome befinden. Die Gibbssche Gleichung, die den Gleichgewichtszustand definiert, wird bekanntlich aus folgenden Annahmen abgeleitet: A) dass $3p_1v = 2N_1E_1$, $3p_2v_2 = 2N_2E_2$, $p = p_1 + p_2$, worin p den Druck, E den Mittelwert der kinetischen Energie bezeichnen, und 1 und 2 sich auf Atome, resp. Moleküle bezieht. Es werden also beide Gase als vollkommen betrachtet. B) dass $E_1 = E_2$ dem Maxwellschen Satze gemäss ist. C) dass $N_1^2f(t) = vN_2$ die Bedingung dafür bildet, dass sich der Dissociationszustand nicht weiter ändert. Es wird nun [auf Grundlage einiger vom Verfasser früher (Wied. Ann. **33,** 683) bewiesener Sätze] eine Rechnung angestellt, die unter zwei verschiedenen Annahmen geführt wird. Als Hypothese (α) wird jede Annahme bezeichnet, woraus sich ergiebt, dass in Bezug auf den Zusammenstoss zweier Atome zwei entgegengesetzte Fälle möglich sind: es wird entweder ein Molekül gebildet (associierter Zusammenstoss), oder es gehen die Atome sogleich und von selbst auseinander (normaler Zusammenstoss der Gastheorie). Ist ein Molekül entstanden, so kann es nicht von selbst zerfallen; dies kann nur durch äussere Wirkung geschehen. Als Hypothese (β) wird jede Annahme bezeichnet, wonach die Möglichkeit solcher entgegengesetzter Fälle nicht mehr vorhanden ist. Zwei zusammentreffende Atome gehen immer von selbst auseinander; die Zeitdauer des Zusammenbestehens kann, je nach den Umständen, verschieden

gross ausfallen. Jeder Zusammenstoss ist alsdann ein associierender, jedes Molekül existiert nur eine bestimmte Zeit und zerfällt dann von selbst.

Es wird nun gezeigt, dass die Hypothese (α) mit der Erfahrung nicht übereinstimmt, und zwar nur die Hypothese (β) zur Gleichung (c) führen kann. Dabei werden die kinetischen Bedingungen des Dissociationsvorganges weiter diskutiert.

Es wird gefunden, dass auch die Gleichung (B) mit der Annahme (α) unvereinbar ist, weil dann der Maxwellsche Satz seine Geltung verliert. Ist die Annahme (β) richtig, so ist die mittlere Molekularenergie gleich beim Entstehen der Moleküle derjenigen der freien Atome gleich. Dann ist $E_1 = E_2$, weil dies aus den Gesetzen der Zusammenstösse folgt, und nicht durch Ausgleich, wie im Maxwellschen Beweise vorausgesetzt wird. Ist die Annahme (α) richtig, so werden die entstehenden Moleküle eine etwas kleinere mittlere Energie haben; der Ausgleich derselben mit derjenigen der Atome wird zwar immerfort beginnen, wird aber immer nur teilweise geschehen, da die Moleküle selbst zerfallen, ehe der Energieunterschied ausgeglichen ist. Dieser Vorgang wird nun analytisch verfolgt; es wird gefunden, dass die entstehenden Moleküle eine Energie haben, die beim Entstehen $^4/_5$ bis $^8/_9$ der Atomenergie ausmacht, und in stationärer Weise zwischen dieser Grenze und der Atomenergie zu liegen hat. Es wird die Bedeutung dieses Problems für die Frage einer kinetischen Definition des Temperaturmasses erörtert und endlich die Grenze angegeben, über welcher die Zeitdauer liegen muss, während welcher ein Molekül in gewöhnlichen, weit von der Dissociation entfernten Gasen erhalten bleibt. *L. Natanson.*

---

121. Die Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser von L. W. Winkler (Ber. **22**, 1764—1774. 1889). Der Sauerstoffgehalt von mit Luft gesättigtem Wasser wurde jodometrisch gemessen, indem zu demselben Manganchlorür, Kalilauge, Jodkalium und zuletzt Salzsäure gefügt wurde. Das Manganoxydul nahm den Sauerstoff auf und dieser setzte beim Ansäuern die entsprechende Menge Jod in Freiheit. Für den Absorptionskoeffizienten wurden merklich grössere Zahlen erhalten, als die von Bunsen angegebenen; sie seien von 5 zu 5 Grad angeführt.

	β
0°	0·04890
5°	0·04286
10°	0·03802
15°	0·03415
20°	0·03103
25°	0·02844
30°	0·02616

W. O.

---

122. Über bisubstituierte Bernsteinsäuren von C. A. Bischoff und P. Walden (Ber. **22**, 1819—1822. 1889). Es wurde bei 25° die elektrische Leitfähigkeit einer Anzahl Säuren gemessen und daraus die Affinitätskonstante K berechnet. Die Ergebnisse sind:

	K
Bernsteinsäure*)	0·00665
Äthylbernsteinsäure	0·0083
Brenzweinsäure*)	0·0086

	K
Anti-Dimethylbernsteinsäure	0·0122
Para-Dimethylbernsteinsäure	0·0190
Methyläthylbernsteinsäure	0·0206
Paradiäthylbernsteinsäure	0·0245
Benzyläthylbernsteinsäure	0·0262
Antidiäthylbernsteinsäure	0·0343
Äpfelsäure*)	0·0395
Antiweinsäure	0·060
Weinsäuren	0·097

*) Messungen des Referenten.

Besonders bemerkenswert ist, dass die Antiweinsäure schwächer ist, als die anderen Formen der Weinsäure. *W. O.*

---

123. Calorimetrische Untersuchungen XVII von F. Stohmann, Cl. Kleber und H. Langbein (Journ. pr. Ch. **40**, 77—95. 1889). Weitere Messungen mittelst der calorimetrischen Bombe ergaben folgende Verbrennungswärmen für konstantes Volum.

Benzol	C^6H^6	7782·5 K
Durol	$C^{10}H^{14}$	13939 „
Pentamethylbenzol	$C^{11}H^{16}$	15541 „
Hexamethylbenzol	$C^{12}H^{18}$	17122 „
Diphenyl	$C^{12}H^{10}$	14943 „
Naphtalin	$C^{10}H^8$	12336 „
Anthracen	$C^{14}H^{10}$	16943 „
Phenanthren	$C^{14}H^{10}$	16935 „

Bei den Homologen des Benzols findet die Vermehrung von 1551 K für CH^2 wie gewöhnlich statt. Zwischen Wasserstoff und Benzol besteht annähernd derselbe Unterschied, wie zwischen Benzol und Diphenyl. Anthracen und Phenanthren haben gleiche Verbrennungswärme; zwischen Benzol-Naphtalin und Naphtalin-Anthracen sind die Unterschiede nahe gleich. *W. O.*

---

124. Über ein Silber-Quecksilberelement und dessen Beziehung zur Temperatur von F. Streintz (Wien. Ak. Ber. **98**, IIa. April 1889). Das Element $Ag, Ag^2SO^4, Hg^2SO^4, Hg$ hat annähernd die elektromotorische Kraft Null bei gewöhnlicher Temperatur. Die Bildungswärme des gelösten Silbernitrats ist 203·9 K nach Thomsen, die des Merkurosulfats wurde aus der elektromotorischen Kraft und dem Temperaturkoeffizienten des Clark-Elements nach der Formel von Helmholtz zu 254·5 K berechnet (wobei indessen die Verdünnungswärme der konzentrierten Zinksulfatlösung vernachlässigt worden ist. Ref.), so dass die Wärmetönung im Element gleich 50·6 K ist.

Es war sehr schwierig, Elemente von konstanter elektromotorischer Kraft zu erhalten. Zuerst war meist das Quecksilber positiv, allmählich wurde es das Silber. Bei einem älteren Element wurden schliesslich die Änderungen so gering, dass der Temperaturkoeffizient ermittelt werden konnte. Derselbe war 0·000492, woraus sich die Wärmetönung zu — 56·6 K ergab, in annähernder Übereinstimmung mit dem berechneten Wert.

Bei der Untersuchung ergab sich die Silberelektrode amalgamiert, im Quecksilber konnte jedoch merkwürdigerweise keine Spur Silber aufgefunden werden (der Gang der Untersuchung ist nicht angegeben), obwohl das Quecksilber zeitweise Kathode war. *W. O.*

---

125. Über den Zusammenhang des Elektrizitätsverlustes durch Beleuchtung mit der Lichtabsorption von W. Hallwachs (Gött. Nachr. 1889, Nr. 12). Von frisch geputzten Metallplatten geht die negative Elektrizität bei der Beleuchtung fort; ältere Flächen verlieren die Eigenschaft. Dagegen wirkt Ausglühen beim Kupfer wie Putzen, selbst wenn das Blech sich mit einer Oxydschicht bedeckt; ebenso wird Platin durch Glühen in sehr konstanter Weise wirksam.

Von gefärbten Flüssigkeiten erwiesen sich wirksam Lösungen von Fuchsin, Cyanin, Jodgrün stark, Kaliumnitrit, Eosin, Hämatoxylin, Blauholz, Rotholz, Ameisensäure, sowie Anilin. Keine Wirkung ergaben Wasser, Lösungen von Chromsäure, Lackmus, Kaliumpermanganat, Kobaltnitrat, Salpeter, Bromkalium, sowie Aceton und Amylacetat.

Sämtliche wirksamen Stoffe absorbieren das Ultraviolett, doch sind nicht alle Stoffe, die letzteres thun, auch wirksam. Es ist also kein einfacher Zusammenhang beider Erscheinungen vorhanden. *W. O.*

---

126. Beziehung zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspektrum organischer Verbindungen von M. Althausse und G. Krüss (Ber. **22,** 2065 bis 2020. 1889). Die früheren Arbeiten von Krüss (**2,** 312) hatten ergeben, dass durch Methyl, Äthyl, Oxymethyl, Carboxyl die Absorption farbiger Stoffe sich nach Rot verschiebt, durch Nitryl oder Amid dagegen nach Violett. Es wurden neuerdings von Bernthsen hergestellte Stoffe der Methylenblau- oder Thioningruppe untersucht, welche alle die obigen Sätze bestätigten. Die Natur der Säure, an welche die basischen Farbstoffe gebunden sind, hat keinen Einfluss auf die Lage des Absorptionsstreifens.

Ferner wurden α- und β-Naphtylamin, sowie ihre Tetrahydroderivate mit Diazobenzol kombiniert. Die entsprechenden Farbstoffe zeigten keine Absorptionsstreifen, wohl aber liess sich das Ende der Absorption an der brechbaren Seite des Spektrums messen. Es ergab sich, dass die Wasserstoffaufnahme die Absorption nach Blau hin verschiebt. *W. O.*

---

127. Zur spektrometrischen Eisen-, bezw. Rhodanbestimmung von G. Krüss und H. Moraht (Ber. **22,** 2054—2060. 1889). Entgegen einer älteren Angabe von Vierordt wurde festgestellt, dass der Extinktionskoeffizient einer Ferrisalzlösung steigt, bis auf 1 Eisen 12 Rhodan in der Lösung vorhanden sind. Auffälligerweise fanden die Verfasser, dass die Änderung des Koeffizienten bei genau 12 CNS, trotz ziemlich verschiedener Versuchsbedingungen, eintritt. Die Extinktionskoeffizienten erweisen sich aber dabei verschieden; ebenso hängen sie in höchstem Masse von gleichzeitig anwesenden fremden Stoffen, sowie von der Verdünnung ab.

Auch konnten die Verfasser neben einem anderen Doppelsalz $Fe(CNS)^3 . 3\,KCNS$ das Salz $Fe(CNS)^3 . 9\,(KCNS)$ erhalten und nehmen dessen Existenz in wässeriger Lösung an. Durch Wasser u. s. w. werde das Salz teilweise zersetzt.

Doch müsste alsdann nach allem, was über Massenwirkung bisher bekannt ist, ein Überschuss, z. B. von Rhodankalium, die Zersetzung wieder rückgängig machen, was mit den Ergebnissen der Verfasser im Widerspruch steht. *W. O.*

---

128. Untersuchung über das Chrom von E. Jäger und G. Krüss (Ber. **22,** 2028—2054. 1889). Ausser Mitteilungen über verschiedene Salze der Chromsäure enthält die Arbeit eine Bestimmung der spezifischen Wärme des metallischen Chroms. Das Metall war nach Wöhlers Methode durch Reduktion des Chlorids mit Zink gewonnen worden. Zwei Versuche zwischen 100° und 0° im Eiscalorimeter ergaben 0·1196 und 0·1237, Mittel 0·1216 für die spezifische Wärme; die Atomwärme ist demnach 6·36. *W. O.*

---

129. Untersuchung über Kobalt und Nickel. Notiz von G. Krüss und F. W. Schmidt (Ber. **22,** 2026—2028. 1889). Durch fraktioniertes Fällen der basischen Nickelammoniumarsenite lässt sich das Nickel in zwei Anteile mit Äquivalenten zwischen 28 und 29, sowie zwischen 31 und 50 teilen, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. *W. O.*

---

130. Einige physikalische Konstanten von Halogensubstitutionsprodukten des Benzols und Toluols von K. Seubert (Ber. **22,** 2519—2524. 1889). Die von Feitler (**4,** 66) dargestellten Präparate wurden auf ihr spezifisches Gewicht sowie ihr Refraktionsvermögen (letzteres mittelst eines grösseren Abbeschen Refraktometers) untersucht. Die Zahlen beziehen sich auf Natriumlicht und sind nach der n^2-Formel berechnet; zum Vergleich sind die theoretischen Werte nach Conradys Berechnung (**3,** 226) der Atomrefraktionen beigefügt.

	Molekularrefraktion		
	gef.	ber.	Diff.
Chlorbenzol	31·05	31·38	— 0·33
Brombenzol	33·88	34·31	— 0·43
Jodbenzol	38·99	39·50	— 0·51
o-Chlortoluol	35·69	35·98	— 0·29
m-Chlortoluol	35·87	35·98	— 0·11
p-Chlortoluol	35·87	35·98	— 0·11
o-Bromtoluol	38·50	38·91	— 0·41
m-Bromtoluol	38·64	38·91	— 0·27
p-Bromtoluol	38·60	38·91	— 0·31

Die beobachteten Zahlen sind sämtlich kleiner, als die berechneten.

Endlich wurde festgestellt, dass Chlor-, Brom-, Jodbenzol, *o*-Chlortoluol, *o*- und *m*-Bromtoluol in fester Kohlensäure erstarren. *m*-Chlortoluol that dies nur in einem Gemenge derselben mit Äther. *p*-Chlortoluol schmilzt bei 7·4°, *p*-Bromtoluol bei 26·2°. *W. O.*

---

131. Über die Konstitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zu Kohlensäure von J. Setschenow (Nouv. Mém. de la Soc. Imp. des Naturalistes de Moscou **15,** Livr. 6. 203—274. 1889). Der Verfasser dieser überaus fleissigen und interessanten Arbeit hat über die Hauptergebnisse derselben bereits

selbst berichtet (4, 117. 1889). Der obenstehende Nachweis der ausführlichen Abhandlung soll denjenigen, welche sich für die Einzelheiten der zahlreichen Messungen interessieren, das Auffinden des Originals in der wenig bekannten Zeitschrift erleichtern. Die Arbeit ist ungeachtet des französischen Titels der Mémoires in deutscher Sprache geschrieben. *W. O.*

---

132. Über den allmählichen Übergang der Gasspektra in ihre verschiedenen Formen von A. Wüllner (Sitzungsber. d. Berl. Ak. 1889, 973—812). Der Verfasser vertritt die Anschauung, dass Linien- und Bandenspektra nicht wesentlich verschieden sind und verschiedenen Modifikationen der leuchtenden Gase angehören, sondern dass sie wesentlich dieselbe Erscheinung unter verschiedenen Bedingungen darstellen; die Linienspektra sind nach ihm unvollständige Spektra oder die hellsten Reste der Bandenspektra. Der Verfasser beschreibt ausführlich die Erscheinungen, welche er in Röhren mit Längsdurchsicht beobachtet hat, und findet in ihnen eine Bestätigung seiner früheren Anschauungen. Als Elektrizitätsquelle dient ein kräftiges Induktorium, mit und ohne Leidnerflasche und Funkenstrecke; die erhitzten Gase waren Stickstoff und Sauerstoff. *W. O.*

---

133. Die Absorption elektrischer Schwingungen in Elektrolyten von E. Cohn (Gött. Nachr. Nr. 15. 1889). Aus der von Maxwell entwickelten elektromagnetischen Lichttheorie, deren Grundannahme von der Identität der Licht- und elektrischen Schwingungen in jüngster Zeit durch Hertz' Versuche so glänzend bestätigt worden ist, folgt, dass ein Körper Lichtschwingungen um so stärker absorbiert, je besser er für Elektrizität leitend ist. Verfasser giebt dieser Frage nach dem Zusammenhang zwischen Durchsichtigkeit und Leitungswiderstand eine neue Beleuchtung, indem er die von Kohlrausch berechneten Grössen der elektrolytischen Reibung und die Masse der mit der Elektrizitätseinheit geladenen Jonen in die Rechnung einführt. Unter Annahme der absoluten Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes und des Erfahrungssatzes, dass die elektrolytische Reibung der Geschwindigkeit der Jonen proportional ist, stellt er die Differentialgleichung für die Bewegung der Jonen unter Einfluss einer periodisch wechselnden elektromotorischen Kraft auf und bestimmt daraus die von den Wechselströmen entwickelte Wärme. Durch Einführen der Kohlrauschschen Zahlenwerte findet Verfasser, dass die Wärmeentwickelung von der Schwingungszahl der periodischen elektromotorischen Kraft unabhängig ist, so lange diese Zahl nicht die Grössenordnung 10^{13} pro Sekunde übersteigt. Unter diesen Umständen gilt auch das Ohmsche Gesetz. Dies stimmt mit der Beobachtung von J. J. Thomson überein, dass auch Wechselströme, deren Schwingungszahl von der Grössenordnung 10^9 pro Sekunde ist, diesem Gesetz folgen.

Da aber die Schwingungszahlen des sichtbaren Lichtes von der Grössenordnung 10^{15} pro Sekunde sind, so ist „anzunehmen, dass durch die Trägheit der bewegten Massen die Absorption der Strahlung unter den aus stationären Zuständen abgeleiteten Betrag herabgedrückt wird". Verfasser berechnet aber nicht den Wert der Absorption nach der von ihm gefundenen Gleichung und zwar aus dem Grunde, weil die für stationäre Ströme gefundenen elektrolytischen Reibungen nur als Mittelwerte anzusehen sind, welche für die Berechnung der Verhältnisse bei

sehr schnellen elektrischen (Licht-) Schwingungen nicht verwendet werden können. Dem Referenten scheint es, dass eine solche Berechnung, wenn sie auch nur annähernd richtige Resultate ergiebt, doch von nicht unbedeutendem Interesse gewesen wäre, da sie einen Haltepunkt für die Beurteilung einer der schwierigsten Fragen der elektromagnetischen Lichttheorie geben könnte. *Arrhenius.*

---

134. Über die spezifischen Volumina einiger Ester der Oxalsäurereihe von A. Wiens (L. A. **253**, 289—318. 1889). Von den allgemeinen Ergebnissen sei erwähnt, dass das Molekularvolum isomerer Ester um so grösser ist, je kleiner der Kohlenstoffgehalt des Säureradikals ist. Die Differenz der Volume für CH^2 wächst mit steigendem Kohlenstoffgehalt. Die für 0° gemessenen Molekularvolume lassen sich ziemlich genau darstellen, wenn man je nach der Konstitution bestimmte, zwischen 16·0 und 17·7 liegende Differenzen für CH^2 annimmt. *W. O.*

---

135. Formeln zur Berechnung der Molekularvolumina organischer Verbindungen von W. Lossen (L. A. **254**, 42—83. 1889). Der Verfasser fasst, nachdem eine grosse Anzahl (12) Arbeiten unter seiner Leitung über die im Titel angegebene Frage ausgeführt sind, die allgemeinen Ergebnisse dahin zusammen, dass die Molekularvolume organischer Verbindungen sich nicht einfach als die Summe der Atomvolume auffassen lassen, sondern auch von der Konstitution abhängen.

Für die Fettsäureester ist bereits erkannt, dass die Differenzen für CH^2 nicht konstant sind, sondern langsam zunehmen. Lossen setzt daher für $C_nH_{2n}O_2$

$$V = 62\cdot7 + (n-2)\,20\cdot9 + 0\cdot5\,(1+2+3+\ldots n-3)$$
$$= 62\cdot7 + (n-2)\,20\cdot9 + 0\cdot25\,(n-2)^2,$$

was mit der Beobachtung gut stimmt. Daraus ergiebt sich das Atomvolum $C = 10\cdot45$, $H = 5\cdot225$, $O = 10\cdot45$. Fur ungesättigte Verbindungen können dieselben Werte benutzt werden, wenn man für jede Doppelbindung 1·5 hinzufügt.

Dieselben Werte gelten für aromatische Verbindungen, doch passen besser etwas kleinere Werte:

$$C = 10,\ H = 5,\ O = 10.$$

Für andere Elemente werden folgende Werte eingeführt: $Cl = 22\cdot8$, $Br = 29\cdot1$, $J = 39\cdot6$, $S = 23\cdot5$, $N = 7$, $CN = 30$, $NO^2 = 32\cdot6$, $P''' = 25\cdot9$, $P^V = 19\cdot3$. Der Verfasser übersieht dabei nicht, dass die Atomvolume nicht immer konstant sind, verzichtet aber zur Zeit auf die Berücksichtigung dieses Umstandes.

Beim Vergleich der mit diesen Konstanten berechneten Werte und der beobachteten ergiebt sich: Die gesättigten Kohlenwasserstoffe stimmen gut, ebenso die Benzolderivate. Naphtalin, Anthracen u. s. w. weichen stark ab. Alkohole und Phenole zeigen alle erheblich kleinere Volume, als berechnet. Die Äther stimmen. Mehrwertige Alkohole und Phenole weichen wie die einwertigen ab. Einbasische Säuren stimmen ziemlich gut, ihre Ester und die der zweibasischen Säuren recht gut. Aldehyde und Ketone schliessen sich gleichfalls an. Die Halogenverbindungen, welche nur ein Halogen enthalten, genügen der Formel, die mit mehreren weichen ab. Schwefelverbindungen mit zweiwertigem Schwefel stimmen, Schwefelkohlenstoff weicht stark ab. Ammoniakabkömmlinge stimmen ziemlich gut, ebenso die Cyan- und Nitroverbindungen.

Zum Schluss wird erörtert, dass die beobachtete Wandelbarkeit der Atomvolume schwerlich anders, als durch einen Bewegungszustand der Atome in der Molekel erklärt werden könne. *W. O.*

---

136. Über die Drehung der Polarisationsebene im Natriumchlorat von Ch. Eug. Guye (Bibl. univ. 1889). Nach einer Abänderung der Brochschen Methode wurde mit möglichster Genauigkeit die Konstante der Drehung im Natriumchlorat bestimmt. Dieselbe ist 7 bis 10mal kleiner als im Quarz und beträgt für einige Linien des Spektrums:

B	2·273°
C	2·503°
D_1	3·128°
D_2	3·132°
E	3·944°
F	4·670°
G	6·005°
H	7·174°
K	7·306°
L	7·772°
M	8·158°
N	8·836°
O	9·568°
P	10·019°
Q	10·465°
R	11·155°

Die Dispersion nimmt viel schneller zu, als beim Quarz. *W. O.*

---

137. Zähigkeit von Lösungen von R. F. d'Arcy (Phil. Mag. **28**, 221—231. 1889). Graham hatte gefunden, dass beim Zusatz von Wasser zu Schwefelsäure die Zähigkeit zunächst zunimmt, bei 18 Prozent Wasser ein Maximum erreicht und dann kleiner wird. Der Verfasser stellt fest, dass dies bis 65 Prozent so bleibt; darüber hinaus nimmt die Zähigkeit mit wachsendem Wassergehalt stetig ab. Der Verfasser glaubt dies durch die Annahme eines Hydrats $H^2SO^4 + H^2O$ und dessen zunehmende Dissociation zu erklären. Da bei Essigsäure das Maximum nicht verschwindet, so folgert der Verfasser, dass hier das Hydrat durch Dissociation nicht zerstört werde. Er verteidigt die „Hydrattheorie" gegen Arrhenius, indem er einerseits hervorhebt, dass die Maxima stets auf solche Punkte fallen, welche einem bestimmten Molekularverhältnis entsprechen (was bei den bekannten Eigentümlichkeiten der Maxima nie genau zu beweisen ist, d. Ref.), und andererseits, in einigem Gegensatz dazu, zu beweisen sucht, dass eine Verschiebung des Maximums bei wechselnder Temperatur sich aus der „Hydrattheorie" gut erklären lasse. Es scheint, dass dadurch zu viel bewiesen würde.

Weitere Versuche beziehen sich auf Chromalaunlösungen im grünen und violetten Zustande; sie enthalten nichts neues. Ferner werden Lösungen von Chlorcalcium in Wasser, Äthylalkohol und Methylalkohol untersucht. Die Zunahme der Reibung ist bei den Alkoholen viel grösser als beim Wasser. *W. O.*

---

138. Das galvanische Leitungsvermögen des festen Quecksilbers von C. L. Weber (Wied. Ann. **36**, 587—591. 1880). **Über das galvanische Leitungsvermögen des festen Quecksilbers** von L. Grunmach (ib **37**, 508. 1889). **Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn L. Grunmach: Über das galvanische Leitungsvermögen des starren Quecksilbers** (ib. **38**, 227. 1889). Für das Leitvermögen des erstarrten Quecksilbers hatte C. L. Weber andere Resultate gefunden, als Grunmach; auch stimmen dieselben mit den von Cailletet und Bouty gegebenen Werten überein. Hierüber, wie über die Art der Berechnung hat zwischen den Obengenannten ein Meinungsaustausch stattgefunden. *W. O.*

---

139. Das periodische Gesetz der chemischen Elemente von D. Mendelejew (Journ. Chem. Soc. 1889, 634—656). Englischer Abdruck der bereits erwähnten Faraday-Vorlesung. *W. O.*

---

140. Der osmotische Druck und seine Beziehung zur freien Energie von Michael Pupin (Dissertation, Berlin 1889). Absicht des Verfassers ist, mit Hilfe der von Massieu, Gibbs und vornehmlich von H. v. Helmholtz eingeführten thermodynamischen Funktion, der sogenannten „freien Energie", die Eigenschaften der Lösungen zu diskutieren. Es werden zunächst die diesbezüglichen Entwickelungen von v. Helmholtz reproduziert, wonach sich die freie Energie F einer Lösung von s Salz in w Wasser in der Form

$$F = (w + s) f\left(\frac{w}{s}\right)$$

darstellen lässt. Die Arbeit, welche bei der Überführung von 1 g Salz (freie Energie $= \varphi$) in eine (genügend grosse) Menge Lösung in maximo gewonnen werden kann, beträgt $\varphi - \frac{dF}{dw}$; sie lässt sich darstellen als ein Produkt der absoluten Temperatur T mit einer Funktion $\psi\left(\frac{w}{s}\right)$. Die Natur der letzteren kann man entweder aus den Messungen der Dampftension von Lösung und reinem Lösungsmittel oder aus Messungen des osmotischen Drucks ermitteln, wie sie von Pfeffer angestellt sind. Nicht ohne Interesse ist die Bemerkung des Verfassers, dass die Bestimmung von $\psi\left(\frac{w}{s}\right)$ auch mittelst Kenntnis der Verdampfungswärmen von Lösung und Lösungsmittel geschehen kann, und kann man vielleicht auf diesem Wege zu einer verhältnismässig grossen Genauigkeit gelangen. Sind die Lösungen so verdünnt, dass bei weiterer Verdünnung keine Wärme mehr entwickelt wird, so geht $\psi\left(\frac{w}{s}\right)$ in eine Konstante über und der osmotische Druck wird der absoluten Temperatur proportional. Da ferner die Erfahrung lehrt, dass auch das Avogadrosche Gesetz für den osmotischen Druck meistens zutrifft, gelten in verdünnten Lösungen für letztere auch die Gasgesetze, und da die Elektrolyte sich den Gasgesetzen nicht fügen, hält Verfasser auch eine Dissociation jener für wahrscheinlich.

Verfasser gelangt also auch mit Hilfe der „freien Energie" zu den bekannten Ergebnissen; trotzdem erklärt er sich mit den Methoden der Forscher, welche zur Klärung obiger Fragen in erster Linie beigetragen haben, van't Hoff und Arrhenius, nicht recht zufrieden. Verfasser vermag besonders nicht zu begrei-

fen, warum unter der Annahme, zu der sich Arrhenius bekannt hat, nämlich dass der osmotische Druck kinetischer Natur sei, ein mit konzentrierter Salzlösung gefülltes Gefäss nicht explodiere, trotzdem der osmotische Druck in derselben nach vielen Atmosphären zählt. Er meint daher, derselbe müsse „s' tischer" und nicht „kinetischer" Natur sein.

Es finden sich in der Abhandlung auch einige Bemerkungen über die Diffusion und die in Salzlösungen wirkenden elektromotorischen Kräfte, in welchen Verfasser gegen die diesbezügliche Arbeit des Referenten (**2**, 613) sich wendet. Der Theorie von Helmholtz entnimmt Verfasser für die zwischen zwei unpolarisierbaren Elektroden, welche in ungleich konzentrierten Lösungen desselben Salzes tauchen, wirksame elektromotorische Kraft den Ausdruck

$$E = \text{konst. } T \ln \frac{s_1}{s_2}.$$

Derselbe bezieht sich aber nicht auf eine Konzentrationskette, sondern auf zwei gegen einander geschaltete galvanische Elemente, worüber Verfasser sich nicht klar geworden ist. Hiermit wird die Formel des Referenten (**2**, 621)

$$\frac{dP}{dx} = \frac{1}{c} \frac{u - v}{u + v} \frac{dp}{dx}$$

verglichen, wobei Verfasser wiederum übersieht, dass dieser Ausdruck ebenfalls sich nicht auf die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette, sondern auf die Potentialdifferenz zwischen zwei Lösungen verschiedener Konzentration bezieht. Ausserdem vergisst er einfach, dass auch obiger Ausdruck T als Faktor enthält. Natürlich stimmen die der Theorie von v. Helmholtz und derjenigen des Referenten entnommenen Formeln nicht miteinander. Um in der Formel des Referenten den vom Verfasser einfach vergessenen Faktor T aufzufinden, überlegt er, ob etwa die Wanderungsgeschwindigkeiten u und v den absoluten Temperaturen proportional seien, wobei er des weiteren übersieht, dass wenn Zähler und Nenner eines Bruches T proportional sind, der Bruch selber es trotzdem nicht ist. Schliesslich sucht er die Ursache der Diskrepanz zwischen beiden Theorien darin, dass Referent irrtümlicherweise bei der Diffussion gewisse Kräfte übersehen haben soll, und begeht dabei den neuen Irrtum, anzunehmen, dass die Diffussionskonstanten mittelst der Quotienten $\frac{u - v}{u + v}$ $\left(\text{anstatt } \frac{uv}{u + v}\right)$ berechnet seien (S. 33).

Auf Grund von in der charakterisierten Weise angestellten Betrachtungen erhält schliesslich der Referent von Herrn Pupin den Rat, diese Diskrepanz mit der Theorie von Helmholtz zu beseitigen. Abgesehen davon, dass von solcher Diskrepanz thatsächlich gar nicht die Rede sein kann, muss man sich denn doch über die Leichtigkeit verwundern, mit der dieser Naturphilosoph im mathematischen Gewande sich über die weitgehende experimentelle Bestätigung, welche die Diffusionstheorie des Referenten an der Erfahrung erhalten hat, einfach hinwegzusetzen für gut findet. Weiteren sachlichen Richtigstellungen gegenüber Herrn Dr. Pupin darf sich Referent hiernach wohl überhoben sehen.

Kann dem theoretisierenden Mathematiker mangelndes Verständnis für sachliche Fragen bis zu einem gewissen Grade nachgesehen werden, so muss doch die grobe Nachlässigkeit gerügt werden, vermöge welcher Herr Dr. Pupin die Beteiligung der verschiedenen Forscher an dem Werke, über das er zu Gericht zu sitzen unternimmt, wiederholt in gänzlich falschem Lichte erscheinen lässt. So

sagt er z. B. (S. 38) von der elektrischen Dissociation: „Die Anregung zu dieser Theorie ging aus, wenn ich nicht irre, von den Herren Professoren van't Hoff und W. Ostwald. Die Idee wurde von ihren Schülern mit Begeisterung aufgenommen." Hätte Verfasser die Abhandlungen, die er zu kritisieren sich herausnimmt, auch nur gelesen, so hätte er erfahren, dass diese Idee ausschliesslich Eigentum von Arrhenius ist, wie es oft genug von beteiligter Seite hervorgehoben wurde. Eigentümlich berührt es auch, in These II unter den Erfindern der thermodynamischen Methoden den Namen von Clausius nicht erwähnt zu finden.

W. Nernst.

Bücherschau.

Die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen von Dr. V. Elbs. Erster Band. Leipzig, J. A. Barth. 1889. 294 S. Preis: ℳ 7.50.

Der überaus reiche thatsächliche Inhalt der Chemie hat von jeher eine besondere Technik zur Bewältigung desselben hervorgerufen: ist doch das gegenwärtig von den meisten Wissenschaften angenommene Hilfsmittel der „Jahresberichte" eine chemische Erfindung, die von Berzelius herrührt.

Auch das vorliegende Buch verfolgt einen derartigen Zweck; es soll im Laboratorium ein bequemer und vollständiger Ratgeber sein, wenn es sich um den Aufbau zusammengesetzterer Kohlenstoffketten aus einfacheren handelt. Von dem ähnlichen Buche Lellmanns unterscheidet es sich durch seine Beschränkung auf die synthetischen Vorgänge, d. h. solche, durch welche Kohlenstoff an Kohlenstoff gebunden wird. Dadurch wird eine eingehendere Behandlung jedes einzelnen Gegenstandes ermöglicht.

Besonderes Gewicht hat der Verfasser auf die praktische Brauchbarkeit seines Werkes gelegt und daher Arbeitsmethoden sowie Ausbeute ausführlich berücksichtigt. Auch für die kurzen historischen Darlegungen muss man ihm dankbar sein.

Der vorliegende erste Band enthält die Synthesen mittelst metallorganischer und Cyanverbindungen, solche mittelst Umlagerung und durch Addition; der zweite (Schluss-) Band soll in kürzester Frist folgen.

Werke, wie das vorliegende, haben neben ihrem praktischen noch einen theoretischen Nutzen, da sie die rationelle Bewältigung und Vereinigung des Thatsächlichen in wirksamer Weise vorbereiten. In solchem Sinne würden auch weitere ähnliche Werke, z. B. ein Handbuch der „Ringschliessung" willkommen sein.

W. O.

Repetitorium der Chemie für Studierende von Dr. R. Pöhlmann. Zweiter Teil: Organische Chemie. Leipzig, S. Hirzel. 1889. Preis: ℳ 3.—.

Der zweite Teil des schon früher (**2**, 980) angekündigten Repetitoriums ist nach denselben Gesichtspunkten abgefasst, wie der erste. Bei dem eingehaltenen geringen Umfange von 202 Seiten Text liegt der Schwerpunkt einer solchen Arbeit in der Auswahl des Gegebenen; dieselbe ist, soviel der Referent übersehen kann, in der That zweckgemäss ausgefallen.

W. O.

Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. I.

Von

J. W. Retgers.

(Mit 3 Figuren im Texte.)

In einer früheren Arbeit in dieser Zeitschrift habe ich gezeigt, wie zwischen dem spezifischen Gewicht isomorpher Mischungen und ihrer chemischen Zusammensetzung (ausgedrückt in Volumprozenten des einen Bestandteils) das einfache Gesetz einer strengen Proportionalität herrscht[1]) und dass sich dieses Gesetz oft mit Erfolg als Kriterium für die Isomorphie in zweifelhaften Fällen anwenden lässt, wie ich durch das Beispiel des isodimorphen Salzpaares Eisen-Magnesiumsulfat nachwies.

Ich habe jetzt wiederholt das spezifische Gewicht benutzt, um die Art und Weise, wie sich die Isomorphie bei verschiedenen Salzpaaren offenbart, zu untersuchen.

Ich muss in den Vordergrund stellen, dass es nicht möglich ist, derartige Untersuchungen an jedem beliebigen Salzpaare anzustellen, weil die drei Bedingungen zutreffen müssen: die Mischkrystalle müssen genügend gross und ganz einschlussfrei zu erhalten sein und die chemische Analyse derselben muss sich an den kleinen Quantitäten von 20 bis 50 mg mit einer genügenden Schärfe ausführen lassen.

Es bleibt immerhin noch eine ziemliche Anzahl Salze übrig, an denen sich derartige Untersuchungen mit grösserer oder geringerer Genauigkeit anstellen lassen und oft zu interessanten Ergebnissen führen, wie die hier weiter unten beschriebenen Beispiele beweisen mögen.

Ehe ich mit der speziellen Beschreibung der Untersuchung anfange, möchte ich mir noch einige allgemeine Bemerkungen erlauben.

Wenn die eben angeführten Bedingungen in aller Strenge zutreffen, wird das Resultat ein unanfechtbares sein und die Weise, worin die

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 497—561. 1889. Anstatt in spezifischen Gewichten und Volumprozenten kann man das Gesetz auch in spezifischen Volumina und Gewichtsprozenten ausdrücken, wie ich es damals that, und auch der Konsequenz halber fortan thun werde.

Isomorphie bei dem betreffenden Salzpaare auftritt, in der graphischen Darstellung ganz charakteristisch zum Vorschein kommen.

Leider sind nur wenige Salzpaare auf diese Weise in aller Strenge zu untersuchen. Meistens scheitert die chemische Untersuchung an der geringen Grösse, worin die Mischkrystalle tadellos zu erhalten sind, besonders wenn die Trennungsmethode (wie z. B. von *K* und *Na*, von *Ba* und *Sr*) keine ganz einfache und scharfe ist. Für diese Fälle existiert aber noch ein Verfahren, wobei man nur die spezifischen Gewichte der verschiedenen Mischkrystalle bestimmt und hierdurch konstatiert, ob eine ununterbrochene Reihe zwischen den beiden reinen Endgliedern existiert oder nicht. Dies in Verbindung mit einigen mikrochemischen Reaktionen und optischen Untersuchungen der gebildeten Mischkrystalle kann oft die nicht auszuführende quantitative Analyse ersetzen. Man erreicht hierbei begreiflicherweise oft nur negative Resultate, welche jedoch immerhin zu oft interessanten theoretischen Folgerungen führen können.

Weiter will ich noch erwähnen, dass zur Darstellung der Mischkrystalle zweier Salze immer derartig verfahren wurde, dass von jedem der beiden reinen Salzen eine in der Kälte gesättigte Lösung bereitet wurde und nachher beide Lösungen in den neun Volumverhältnissen: 1 zu 9, 2 zu 8 etc. bis 9 zu 1 gemischt wurden.[1]) Es geschieht dies Mischen sehr schnell mittelst einer in Kubikzentimeter geteilten Pipette und ist weit praktischer, als das zeitraubende Abwägen der trocknen Salze in verschiedenen Verhältnissen. Man bekommt fast immer die Mischkrystalle mit den gewünschten Intervallen in der chemischen Zusammensetzung. Sollten die Intervalle zu gross sein, so muss man noch einige dazwischen liegende Mischungen bereiten, wie 1 zu 19, 3 zu 17 etc., was am einfachsten dadurch geschieht, dass man gleiche Volumina der zwei benachbarten Lösungen mischt.[2])

[1]) Diese Methode ist besser als die bis jetzt angewandte, wobei man nur mit einer Lösung arbeitet und die allmählich sich ausscheidenden Krystalle untersucht. Diese zeigen wegen zu rascher Änderung der Zusammensetzung durch die Krystallausscheidung oft die von mir sorgfältig vermiedenen isomorphen Überwachsungen, oder sogar Aneinanderkrystallisierungen ganz verschiedener Krystalle. Wenn man dagegen nur die ersten abgeschiedenen Krystalle aus jeder Lösung für die Untersuchung bestimmt, hat man immer homogene.

[2]) An dieser Stelle möchte ich noch besonders auf den bisweilen gemachten Fehler aufmerksam machen, dass man meint, dass die Mischkrystalle dasselbe Verhältnis der beiden Salze aufweisen, wie es in der Lösung vorkommt. Dies kann natürlich nur der Fall sein, wenn die beiden Salze streng isomorph sind und eine gleiche Löslichkeit besitzen, sonst werden immer die ersten Krystalle reich an der am wenigsten löslichen Substanz sein. Wenn aber zwischen den beiden Salzen

Jede der neun Lösungen misst 20 bis 50 ccm. Dies ist für die meisten Fälle genügend. Nur wenn schwerlösliche Salze in Bearbeitung genommen werden, thut man gut, grössere Mengen der Lösungen zu nehmen. Nach der Mischung wurden die Lösungen (nötigenfalls nach geringem Eindampfen) sich selbst zur Krystallisation überlassen. Am günstigsten ist es, wenn sich nur einige wenige grosse Mischkrystalle bilden; bei einigen Salzen lässt sich dies durch langsames Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur an einem kühlen Orte erreichen, bei anderen im Gegenteil durch Abkühlung der heissgesättigten Lösung. Allgemeine Regeln sind hier nicht zu geben. Einige Vorversuche über die Weise, wie sich die Krystalle am besten bilden, müssen hier entscheiden. Auch ist es sehr ratsam, durch Vorversuche mit einigen zu der Lösung gefügten Substanzen zu ermitteln, wie man möglichst grosse und reine Krystalle erhalten kann. Die Nitrate geben z. B. oft in Salpetersäure bedeutend bessere Krystalle als in neutraler Lösung. Bei Silbernitrat und seinen Mischkrystalle giebt, wie ich früher zeigte,[1]) die Zufügung von etwas Jodsilber zu der Lösung oft auffallend grosse und reine Krystalle. H. Rose hat für denselben Zweck eine Beimischung von Quecksilbernitrat empfohlen.

Die Krystallisationen finden am besten in niedrigen Krystallisierschalen statt. Es hat dies den Vorteil, dass man, ohne gezwungen zu sein, die gebildeten Krystalle herauszunehmen, sie mikroskopisch prüfen kann; man braucht hierzu nur die ganze Schale auf den Objekttisch des Mikroskopes zu stellen und die betreffenden Krystalle mit schwacher Vergrösserung zu mustern. Man kann deshalb z. B. einen besonders reinen Krystall ungestört in der Lösung lassen und doch täglich auf seine Reinheit prüfen. Sobald er anfängt, Spuren von Mutterlaugeeinschlüssen zu bekommen, wird er aus der Lösung entfernt, und zur weiteren Untersuchung aufgehoben. Trifft man bei den mikroskopischen Prüfungen unter den ausgeschiedenen Krystallen keinen einzigen brauchbaren oder vielversprechenden an, so werden mittelst Erwärmung und Zufügung einer geringen Menge Wasser die gebildeten Krystalle wiederum gelöst, 24 Stunden sich selbst überlassen, die neugebildeten Krystalle am folgenden Tage wiederum mikroskopisch geprüft und dies Verfahren so lange fortgesetzt, bis man im Besitz der für die Untersuchung nötigen Anzahl Mischkrystalle ist.

Eine Methode, die oft rascher zum Ziele führt, ist: nicht die kleinen

Isodimorphismus herrscht, gilt die Regel erst recht nicht, weil dann im Anfang die eine Art von Mischkrystallen, und erst später die andere erscheint, welche beide gewöhnlich ganz abweichend in der Zusammensetzung sind.

[1]) Diese Zeitschr. 4, 200. 1889.

reinen Krystalle zu benutzen, sondern Fragmente von grösseren. Diese führen neben trüben, einschlussreichen Partien oft ziemlich grosse, ganz tadellose Stellen, welche man durch vorsichtiges Zertrümmern oder besser durch Weglaugung in Wasser isolieren kann, indem hierdurch die trüben, kavernösen Partien weit schneller angegriffen werden, als die kompakten reinen Stellen.

Eine absolut nötige Massregel bei derartigen Untersuchungen des Isomorphismus mittelst des spezifischen Gewichtes ist: keinen Krystall oder kein Krystallfragment zur Untersuchung zuzulassen, welche nicht absolut tadellos ist, d. h. keinen einzigen Einschluss sowohl von Mutterlauge als von optisch verschiedener Substanz enthält. Jeder zur Untersuchung zugelassene Krystall muss also vorher eine strenge mikroskopische und optische Prüfung bestanden haben. Wird diese Hauptregel ausser acht gelassen, so bekommt man fast ausnahmlos unzuverlässige Resultate.

Weiter sei noch auf das ebenfalls wichtige Trocknen der Krystalle mittelst feiner Leinwand aufmerksam gemacht und auf die Notwendigkeit, bei der chemischen Analyse durch Vorversuche den höchsterreichbaren Grad der Genauigkeit festzustellen, weil sogar die schärfsten analytischen Methoden bei Anwendung auf die geringe Substanzmenge, die gewöhnlich zur Verfügung steht, oft auffallend grosse Abweichungen zeigen.

Nur durch das skrupulöse Einhalten dieser Regeln kann man bei derartigen Untersuchungen, wie die einschlägigen, zuverlässige Resultate bekommen, widrigenfalls aber die sonderbarsten Anomalien.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts findet auf die von mir beschriebene Weise in Jodmethylen — Benzol- resp. — Xylolmischung statt und zwar entweder mittelst direkter Schwebung, wenn das spezifische Gewicht kleiner als 3·3, oder mittelst eines gläsernen Schwimmers, wenn das spezifische Gewicht grösser ist. Die erste Methode[1]) ist die beste: sie giebt das spezifische Gewicht fast bis in die dritte Dezimale genau, die zweite Methode[2]) giebt in den günstigsten Fällen nur die zweite Dezimale richtig an. Sie wird also nur ausnahmsweise angewendet werden, da die dadurch erhaltenen Resultate wegen der weiten Grenzen der Beobachtungsfehler meistens zu unbestimmt sind, um theoretischen Wert zu haben.

---

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 289—315. 1889.

[2]) Diese Zeitschr. **4**, 189—205. 1889. An dieser Stelle will ich zugleich erwähnen, dass das Prinzip der Suspension schwerer Körper mittelst Schwimmer in schweren Flüssigkeiten nicht, wie ich in der zitierten Arbeit (S. 189) angab, zuerst von Rosenbusch im Jahre 1885, sondern schon 1879 von Thoulet (Bull. Soc. Min. 2, 189) vorgeschlagen wurde.

I. Der Isomorphismus bei den Alkali- und Silbernitraten.

Die Nitrate der univalenten Metalle bilden eine in theoretischer Hinsicht wichtige Gruppe. Sie sind teilweise rhombisch, teilweise hexagonal (rhomboëdrisch). Die jetzt herrschende Ansicht über die Isomorphie bei dieser Gruppe lässt sich durch folgendes Schema verdeutlichen.

Chemische Formel	Krystallsystem	Axenverhältnis
$(NH_4)NO_3$	Rhombisch	0·5834 : 1 : 0·736
KNO_3	„	0·591 : 1 : 0·701
$TlNO_3$	„	0·511 : 1 : 0·651
$AgNO_3$	„	0·5302 : 1 : 0·7263[1]
$NaNO_3$	Hexagonal	1 : 0·8276
$LiNO_3$	„	1 : 0·83[2]
$RbNO_3$	„	1 : 0·7097
$CsNO_3$	„	1 : 0·713

Die vier rhombischen Nitrate werden unter sich wie isomorph betrachtet und ebenso die vier hexagonalen. Augenscheinlich sind hiergegen keine Bedenken; die chemischen Formeln stimmen unter sich und auch die Analogie der Krystallformen ist eine genügende: nicht bloss die Systeme, sondern sogar auch die Axenverhältnisse stimmen genügend überein. Wenn man sich also für den Nachweis des Isomorphismus mit der Analogie in Form und Zusammensetzung zufrieden giebt, ist das Problem bei den acht Nitraten genügend gelöst.

Betrachtet man jedoch die Sache etwas näher, so treten mancherlei Schwierigkeiten auf. Geht man z. B. den Grössen des Molekularvolums bei diesen Nitraten nach, so finden wir:

Zusammensetzung	Molekulargewicht	Spezifisches Gewicht	Molekularvolum
$(NH_4)NO_3$	80	1·725	46·4
KNO_3	101	2·109	47·9
$TlNO_3$	266	5·5	48·4
$AgNO_3$	170	4·35	39·1
$NaNO_3$	85	2·265	37·5
$LiNO_3$	69	2·4(?)	29(?)
$RbNO_3$	147·5	3·131	47·1
$CsNO_3$	195	?	?

[1]) Das Axenverhältnis von Silbernitrat wird, wie nachher besprochen werden soll, von mehreren Forschern verschieden angegeben.

[2]) Obwohl Winkelmessungen von Lithiumnitrat, soviel mir bekannt, nicht vorliegen, ist der ebene Rhomboëderwinkel dieses Salzes nach Des-Cloizeaux ungefähr derjenige des Natronsalpeters, so dass ich das Axenverhältnis von $LiNO_3$ fast genau wie das von $NaNO_3$ angegeben habe.

Zu den in der dritten Vertikalreihe angegebenen spezifischen Gewichten möchte ich beiläufig Folgendes bemerken. Die spezifischen Gewichte von KNO_3 und $NaNO_3$ sind früher[1]) von mir mittelst direkter Schwebung in Jodmethylen bestimmt und sind wahrscheinlich bis in die dritte Dezimale richtig. Das von $AgNO_3$ wurde von mir[2]) durch Suspendierung in Jodmethylen mittelst Schwimmer bestimmt und giebt deshalb nur die zweite Dezimale richtig. Von $(NH_4)NO_3$ und $RbNO_3$ sind neuerdings die spezifischen Gewichte von mir mittelst direkter Schwebung bestimmt worden (Temperatur 15°). Bei dem ersten Salz kann ich jedoch nicht die dritte Dezimale garantieren, weil das Ammoniumnitrat hygroskopisch ist. Das $LiNO_3$ ist noch in viel stärkerem Grade zerfliessend, weshalb ich von der spezifischen Gewichtsbestimmung Abstand genommen habe. Kremers und Troost geben die auffallend hohen Zahlen 2·334 und 2·442 an, die wahrscheinlich noch sehr der Kontrolle bedürfen; vorläufig wurde in der Tabelle von mir das Mittel der beiden (2·4) angegeben. Das $TlNO_3$ und $CsNO_3$, welche zu schwer sind für direkte Schwebung, treten in zu kleinen Krystallen auf, um mit Schwimmer auch nur die erste Dezimale richtig anzugeben. Die für $TlNO_3$ oben angegebene Zahl (5·5) rührt von Lamy her.

Betrachten wir die Tabelle, so tritt uns der auffallende Kontrast im Molekularvolum bei $AgNO_3$ und den übrigen rhombischen Nitraten entgegen. Obwohl ich der Meinung bin, dass Übereinstimmung im Molekularvolum nicht, wie allgemein angenommen, eine Bedingung für die Isomorphie ist, bringen derartige grosse Abweichungen uns doch wohl auf die Vermutung, dass hier etwas kompliziertere Verhältnisse herrschen, als im obigen einfachen Schema angegeben ist.

Ein weiterer Grund zu dieser Vermutung ist die auffallende Unähnlichkeit in den Krystallformen der angeblich isomorphen Nitrate. Während KNO_3 und $TlNO_3$ vertikal säulenförmige Krystalle bilden, krystallisiert $(NH_4)NO_3$ in horizontalen Nadeln mit ganz anderen Krystallflächen und $AgNO_3$ in flachen Tafeln von rhombischem Umriss. Während $NaNO_3$ und $LiNO_3$ als einfache Rhomboëder, wie die von Kalkspat, erscheinen, bilden $RbNO_3$ und $CsNO_3$ langsäulenförmige hexagonale Prismen mit vollpyramidaler Endigung, also quarzähnliche Krystalle. Auch in ihrem optischen Verhalten zeigen die isomorphen Nitrate die grössten Kontraste. In diesen vielen Abweichungen ist wiederum vorläufig kein Beweis gegen die angeführte Isomorphie zu finden, doch bringen sie uns auf die Vermutung, dass der wirkliche Sachverhalt etwas weniger einfach sein wird.

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 313, 314. 1889.
[2]) Diese Zeitschr. **4**, 203. 1889.

Es brachten mich diese Anomalien auf den Gedanken, die Gruppe der Nitrate der univalenten Metalle eingehend in der von mir vorher angegebenen Weise zu untersuchen. Eine vollkommene, teils physikalische, teils chemische Untersuchung von allen möglichen Kombinationen zweier Nitrate würde, abgesehen von der Unmöglichkeit, sie wegen der Unvollkommenheiten der Mischkrystalle anzustellen, einen grösseren Aufwand an Zeit gefordert haben, als mir zu Gebote steht. Ich musste mich darauf beschränken, die vollständige Untersuchung nur bei zwei Kombinationen ($NaNO_3$, $AgNO_3$ und KNO_3, $AgNO_3$) anzustellen, während bei den anderen nur die partielle Untersuchung stattfinden konnte.

Abgesehen von den Resultaten für die Isomorphie dieser Nitratgruppe selbst, sind die Untersuchungen interessant für das Studium der Isodimorphie im allgemeinen, besonders für diejenigen Fälle, wo ausserdem noch Doppelsalzbildung auftritt. Sie sind analog mit verschiedenen Fällen des Isomorphismus in der Mineralogie, wo bis jetzt die zu einfache Erklärung den wirklichen Sachverhalt verdeckt hat.

1. Isodimorphe Reihe $NaNO_3$, $AgNO_3$.

Bereitet man die neun verschiedenen Mischungen der konzentrierten Lösungen beider Nitrate und überlässt sie der Krystallisation, so findet man, dass in den fünf silberärmeren Lösungen grosse, wasserklare Rhomboëder entstehen, während in den silberreichen Lösungen sich flache Tafeln von rhombischem Umriss bilden.

Die Rhomboëder sind Mischkrystalle von dem stabilen hexagonalen $NaNO_3$ mit dem labilen hexagonalen $AgNO_3$ in verschiedenem Verhältnis, wechselnd von 0 bis 52 Gewichtsprozenten $AgNO_3$. Diese Mischkrystalle sehen den Rhomboëdern vom reinen Natronsalpeter sehr ähnlich, haben denselben ebenen Winkel von circa 78° und dieselbe ausgezeichnete rhomboëdrische Spaltbarkeit. Ausser dem Hauptrhomboëder tritt nur die Basis oR als kleine Fläche auf. Auch optisch zeigen sie dasselbe Verhalten wie reines $NaNO_3$. Die Doppelbrechung ist sehr stark, so dass schon bei den kleinsten Krystallen oder den dünnsten Spaltblättchen das Weiss höherer Ordnung auftritt und nur an den dünnsten Rändern lebhafte Polarisationsfarben entstehen; doch scheint es, als ob mit wachsendem Silberreichtum die Doppelbrechung etwas schwächer wird. Die Auslöschung findet nach den Diagonalen der Rhomben statt. Im konvergent-polarisierten Lichte zeigen die gewöhnlich auf einer Rhomboëderfläche liegenden Krystalle das Interferenzbild der schiefgeschnittenen einaxigen Krystalle: einen geraden schwarzen Balken mit einem Teile der farbigen Ringe,

die besonders bei den dünnsten Blättchen sehr lebhaft auftreten. Das Zentrum des Interferenzkreuzes fällt ausserhalb des Gesichtsfeldes. Bisweilen gelingt es, unter den Krystallen, welche durch Verdunstung eines Tropfens auf dem Objektglas entstehen, ein auf oP liegendes Rhomboëder zu finden, wobei also die Hauptaxe vertikal steht. An einem solchen ist stets ausgezeichnet das Kreuz mit den konzentrischen Ringen zu sehen, welches bei Drehung des Objekttisches unverändert bleibt. Wir haben also die Gewissheit, dass sogar die silberreichsten Mischkrystalle optisch-einaxig sind.

Alle diese rhomboëdrischen Mischkrystalle sind, wenn sie sich im Dunkeln gebildet haben, wasserklar. Setzt man sie aber dem Sonnenlichte aus, so werden sie nach einiger Zeit milchweiss und trübe, was wohl dem Umstande zuzuschreiben ist, dass das labile hexagonale $AgNO_3$ in die stabile rhombische Modifikation übergeht. Je silberreicher die Rhomboëder sind, um so rascher findet die Trübung statt. Sie pflanzt sich ziemlich langsam von aussen nach innen fort, denn löst man die trüben Krystalle in Wasser, so kommt bald der klare Kern zum Vorschein. Erst wenn sie längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt sind, sind sie auch inwendig trübe geworden.

In den silberreichen Lösungen entstehen, wie erwähnt, ganz andere Krystalle, nämlich flache Tafeln von rhombischem Umriss, die den Krystallen von reinem Silbernitrat überaus ähnlich sehen, wie diese im konvergent-polarisierten Lichte das Interferenzbild zweiaxiger Krystalle zeigen und sich auch durch ihre geringe Doppelbrechung, welche sich in den dünneren Tafeln durch blasse Polarisationsfarben kund giebt, unterscheiden. Diese rhombischen Mischkrystalle bestehen, wie ihre Analyse zeigt, auch hauptsächlich aus $AgNO_3$ und enthalten nur höchstens 1 Prozent $NaNO_3$ isomorph beigemischt.

In den mittleren Lösungen entstehen die Rhomboëder und die flachen Tafeln neben einander. Da es wichtig war, zu konstatieren, ob ausserhalb dieser beiden Arten von Mischkrystallen vielleicht auch noch ein Doppelsalz sich bildete, welches durch seine Analogie in der Krystallform mit einer der beiden beschriebenen Formen vielleicht übersehen werden könnte, wurden im Verhältnis ihrer Molekulargewichte abgewogene Mengen der beiden Nitrate gemeinschaftlich gelöst. Bei der Krystallisation zeigten sich jedoch nur beide Arten von Mischkrystallen, jede mit ihrem äussersten Silbergehalt, 52 und 99 Gewichtsprozente $AgNO_3$, so dass ein dazwischenliegendes Doppelsalz aus gleichen Molekeln, welches 66·7 Gewichtsprozente $AgNO_3$ enthalten würde, nicht entsteht.

Zur näheren Untersuchung des Isomorphismus mittelst Bestimmung des spezifischen Gewichts und der chemischen Zusammensetzung sind die

rhomboëdrischen Mischkrystalle sehr geeignet, sie sind gross (oft über 0·5 cm Seitenlänge) und bisweilen sehr rein zu erhalten. Ihr Silbergehalt ist verhältnismässig gross und sehr genau mittelst Titrierung zu bestimmen. Das spezifische Gewicht der silberreichsten Krystalle ist höchstens 2·99, also noch mittelst direkter Schwebung im Jodmethylen zu ermitteln.

Viel weniger geeignet für eine derartige Untersuchung sind die rhombischen Mischkrystalle. Aus einer neutralen wässerigen Lösung entstehen einschlussreiche Tafeln, welche fasst immer unbrauchbar sind. Nur aus einer jodsilberhaltigen Lösung entstehen dickere und reinere Krystalle. Zwei schwer wiegende Mängel sind jedoch ihr geringer $NaNO_3$-Gehalt und ihr hohes spezifisches Gewicht, so dass dasselbe nur indirekt (und deshalb weniger genau) mittelst Schwimmer bestimmt werden konnte.

Die nähere Untersuchung fand also fast ausschliesslich an den rhomboëdrischen Mischkrystallen statt. Das Verfahren war das gewöhnliche, früher von mir beschriebene.[1]) Die mikroskopisch und optisch sorgfältig geprüften und tadellos befundenen Mischkrystalle wurden, nach Abtrocknung, in Jodmethylen zur Schwebung gebracht. Besonders muss hierbei auf die Erscheinung aufmerksam gemacht werden, dass sich die silberreicheren Krystalle im Jodmethylen mit einer dünnen Kruste von Jodsilber überziehen, was die spezifische Gewichtsbestimmung etwas weniger genau macht. Der Einfluss ist jedoch bei einigermassen dicken Krystallen ganz gering, wie ich durch absichtlich angestellte Versuche früher bei reinen Silbernitratkrystallen zeigte,[2]) wo natürlich die Erscheinung noch stärker auftritt, als bei dem höchstens 52 Gewichtsprozente enthaltenden Mischkrystallen. Wie gering das gebildete AgJ-Häutchen ist, zeigt sich beim späteren Lösen des Krystalls in Wasser: nur ein Paar äusserst winzige Flitter bleiben ungelöst zurück. Es ist aber jedenfalls ratsam, den Krystall möglichst kurze Zeit in Jodmethylen verweilen zu lassen; man erreicht dies dadurch, dass man vorher vom Krystall ein kleines Fragment abbricht und dies im Jodmethylen durch Xylolzufügung zum Schweben bringt. Jetzt trägt man den grossen Krystall in die Flüssigkeit, und bringt denselben möglichst rasch durch Zufügung von ein paar Tropfen Xylol zur Suspension. Dann wird er aber sofort herausgehoben, mit Benzol abgespült, gewogen, in Wasser gelöst und titriert. Auf diese Weise erscheint oft das AgJ-Häutchen nur als ganz dünner Hauch auf dem Krystall.

Die Bestimmung des Silbergehalts der Mischkrystalle geschah mittelst Titrieren nach der Volhardschen Methode durch eine verdünnte Rho-

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 497—561. 1889.
[2]) Diese Zeitschr. **4**, 202. 1889.

dankaliumlösung, während eine Ferrisulfatlösung als Indikator angewandt wurde. Die Feststellung des Gehaltes der $KCyS$-Lösung fand nicht wie gewöhnlich mit metallischem Silber statt, sondern mit reinen einschlussfreien $AgNO_3$-Krystallen. Es ist dies sehr genau, wenn man nur vorher das Silbernitrat mikroskopisch prüft und nötigenfalls die Mutterlaugeeinschlüsse mit Wasser weglaugt. Aus einer grossen Menge von $AgNO_3$-Krystallen bereitet man auf diese Weise eine Anzahl absolut reiner Fragmente, die man zur Titerstellung besonders aufbewahrt. Diese Methode hat den Vorteil, dass das Silbernitrat gerade den zu bestimmenden Bestandteil der Mischkrystalle bildet; die Analyse ist also eine sehr direkte und jede Umrechnung ausgeschlossen.

Obwohl die Silbertitrierung bekanntlich zu den genauesten analytischen Methoden gehört, wurde jedoch, um ungefähr ein Bild von der Grösse der Versuchsfehler zu bekommen, vorher die Genauigkeit der Analyse an einigen durch Abwägen der beiden Nitrate in verschiedenen Verhältnissen dargestellten Mischungen untersucht. Das Gesamtgewicht des zu analysierenden Salzgemisches darf hierbei 50 bis 60 mg (gleich dem mittleren Gewichte der reinen Mischkrystalle) nicht übersteigen.

Vorversuche.

I) Abgewogen 49·7 mg $NaNO_3$
„ 5·5 „ $AgNO_3$
55·2 mg.

Die Titrierung ergab 1·05 ccm $KCyS$-Lösung von einer Konzentration: 1 ccm = 4·85 mg $AgNO_3$. Durch die Analyse wurden also $1{\cdot}05 \times 4{\cdot}85 = 5{\cdot}1$ mg $AgNO_3$ erhalten, demnach $\frac{5{\cdot}1}{55{\cdot}2} \times 100 = 9{\cdot}24\,\%$ $AgNO_3$, während die direkte Wägung $\frac{5{\cdot}5}{55{\cdot}2} \times 100 = 9{\cdot}96\,\%$ ergab. Zwischen beiden ist daher ein Unterschied von 0·72 %.

II) Abgewogen 22·0 mg $NaNO_3$
„ 29·5 „ $AgNO_3$
51·5 mg.

Titriert: 6·13 ccm $KCyS$-Lösung, also $6{\cdot}13 \times 4{\cdot}85 = 29{\cdot}7$ mg $AgNO_3$, oder 57·67 % $AgNO_3$, während die direkte Wägung 57·28 % $AgNO_3$ ergab. Die Differenz beträgt 0·39 %.

III) Abgewogen 4·1 mg $NaNO_3$
„ 45·2 „ $AsNO_3$
49·3 mg.

Titriert: 9·25 ccm $KCyS$-Lösung, also $9{\cdot}25 \times 4{\cdot}85 = 44{\cdot}9$ mg $AgNO_3$, oder 91·08 % $AgNO_3$, während die direkte Wägung 91·68 % ergab. Die Differenz beträgt 0·60 %.

Der Fehler wird also in den meisten Fällen unter 1 % bleiben, ja

bei Anwendung von grösseren Mischkrystallen, z. B. solchen, welche schwerer sind als 100 mg, oft kaum 0·5 % betragen, was also jedenfalls eine für meinen Zweck genügende Genauigkeit ist.

Bei der Untersuchung zahlreicher rhombischer Mischkrystalle erwies es sich bald, dass in der graphischen Darstellung die Verbindungslinie der verschiedenen Punkte nicht mit der Geraden zusammenfiel, welche die spezifischen Volumina der beiden reinen Endglieder verbindet. Wir haben hier also (eben wie ich früher bei Eisenmagnesiumsulfat zeigte)[1]) keine direkte Isomorphie, sondern eine isodimorphe Reihe, und in den hexagonalen Mischkrystallen tritt das labile hexagonale $AgNO_3$ mit einem von dem der stabilen Modifikation verschiedenen spezifischen Gewicht auf.

Es war deshalb mein Bestreben, vorher dieses spezifische Gewicht des labilen $AgNO_3$ so genau als möglich zu bestimmen. Hierzu müssen natürlich die silberreicheren Mischkrystalle angewendet werden, und es wurde deshalb der Herstellung derselben in möglichster Grösse und Reinheit längere Zeit gewidmet. Diese *Ag*-reichen Rhomboëder kann man leicht bekommen, wenn man nur diejenigen aus der Lösung hebt, welche sich zusammen mit den flachen rhombischen Tafeln (welche zugleich die $NaNO_3$-reichsten rhombischen Mischkrystalle sind) abgeschieden haben.

Die spezifische Gewichtsbestimmung und Analyse dieser *Ag*-reichen Rhomboëder ergaben die in nachstehender Tabelle vereinigten Resultate.

Nr.	Gewicht des Krystalles in mg	Anzahl ccm *KCyS*-Lösung. (1 ccm = 4.85 mg $AgNO_3$)	Gehalt an $AgNO_3$ in mg	Zusammensetzung in Gewichtsprozenten		Spez. Gew. des Mischkrystalles (bestimmt)	Spez. Gew. des hexagonalen $AgNO_3$ (berechnet)
				Gew.-Proz. $AgNO_3$	Gew.-Proz. $NaNO_3$		
I	41·5	4·50	21·8	52·53	47·47	2·999	4·24
II	31·5	3·40	16·5	52·38	47,62	2·999	4·25
III	120·8	13·03	63·2	52·32	47·68	2·982	4·19
IV	104·5	11·17	54·2	51·87	48·13	2·979	4·21
V	63·6	6·43	31·2	49·06	50·94	2·921	4·18
VI	27·0	2·95	14·3	52·96	47·04	2·990	4·17
VII	95·9	10·37	50·3	52·45	47·55	2·990	4·21
VIII	44·4	4·47	21·7	48·88	51·12	2·919	4·18
IX	30·8	3·10	15·0	48·70	51·30	2·926	4·22
X	76·6	7·95	38·6	50·39	49·61	2·946	4·18
XI	23·4	2·33	11·3	48·29	51·71	2·906	4·17
XII	55·3	5·87	28·5	51·54	48·46	2·973	4·21

Für die Berechnung der spezifischen Gewichte des hexagonalen Silbernitrats, welche in der letzten Vertikalreihe enthalten sind, wurde die Formel

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 546. 1889.

$$S = \frac{100}{\frac{a_g}{s_2} + \frac{100 - a_g}{s_1}}$$

benutzt,[1]) worin a_g und $100 - a_g$ die Gewichtsprozente an $NaNO_3$ und $AgNO_3$, und S, s_2 und s_1 die respektiven spezifischen Gewichte vom Mischkrystall, vom Natriumnitrat (2·265) und vom hexagonalen $AgNO_3$ vorstellen. Die letztere Grösse ist natürlich unsere Unbekannte. Sie ist

$$s_1 = \frac{100 - a_g}{\frac{100}{S} - \frac{a_g}{s_2}}.$$

Da die zur Untersuchung benutzten Krystalle im Mittel nur 50 Gewichtsprozent $AgNO_3$ enthalten, die Titrierung und die spezifische Gewichtsbestimmung (wegen des sich bildenden AgJ-Häutchens) immer mit Beobachtungsfehlern behaftet sind, braucht es wohl nicht Wunder zu nehmen, dass die auf indirekte Weise aus der Bestimmung gefundenen spezifischen Gewichte des hexagonalen $AgNO_3$ ziemlich erhebliche Differenzen aufweisen, die sogar mehrere Einheiten der zweiten Dezimale betragen.

Eine Thatsache springt jedenfalls klar ins Auge: das spezifische Gewicht des labilen hexagonalen $AgNO_3$ ist kleiner als das des stabilen rhombischen $AgNO_3$, welches ich früher mittelst Schwebung mit Schwimmer im Jodmethylen möglichst genau zu 4·352 bestimmte, wobei indes auch die zweite Dezimale kaum sicher ist.

Zieht man das Mittel aus den 12 Zahlen der letzten Vertikalreihe, so bekommt man 4·20. Besser ist es aber, die beiden ersten Bestimmungen I und II auszuscheiden, weil die Zahlen 4·24 und 4·25 durch ihre abnorme Grösse auffallen und auch besonders wegen der geringen Mengen der untersuchten Mischkrystalle weniger Vertrauen verdienen. Nimmt man das Mittel aus den 10 übrigen Zahlen, so bekommt man als ziemlich zuverlässigen Mittelwert für das spezifische Gewicht des labilen hexagonalen $AgNO_3$ die Zahl 4·19, die also mit dem spezifischen Gewicht der stabilen Modifikation die ziemlich ansehnliche Differenz von $4{\cdot}35 - 4{\cdot}19 = 0{\cdot}16$ aufweist.

Das gefundene spezifische Gewicht 4·19 kann dazu dienen, um das spezifische Gewicht der silberärmeren Mischkrystalle aus der chemischen Zusammensetzung zu berechnen, und zu kontrollieren, inwieweit dies mit dem beobachteten stimme.

Die verschiedenen von mir an Rhomboëdern mit verschiedenem Silbergehalt angestellten Bestimmungen sind die folgenden acht, die in nachstehender Tabelle vereinigt sind.

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 508. 1889.

Es wurden für nebenstehende Bestimmungen der Zeitersparnis wegen nicht solche grosse Krystalle gezüchtet wie für die vorigen, da es sich hierbei nur um den Nachweis handelte, dass die weniger silberreichen Mischkrystalle wirklich die spezifisch leichtere Modifikation von $AgNO_3$ enthalten. Deshalb ist die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung nicht so gross, als wenn Krystalle von über 100 mg untersucht worden wären. Jedenfalls ist aber die Übereinstimmung eine für unsere Zwecke genügende: sie beweist die Proportionalität zwischen spezifischem Gewicht und chemischer Zusammensetzung in dem existenzfähigen Teil der Mischungsreihe der beiden hexagonalen Nitrate. In Fig. 1 sind die Beobachtungen graphisch dargestellt.

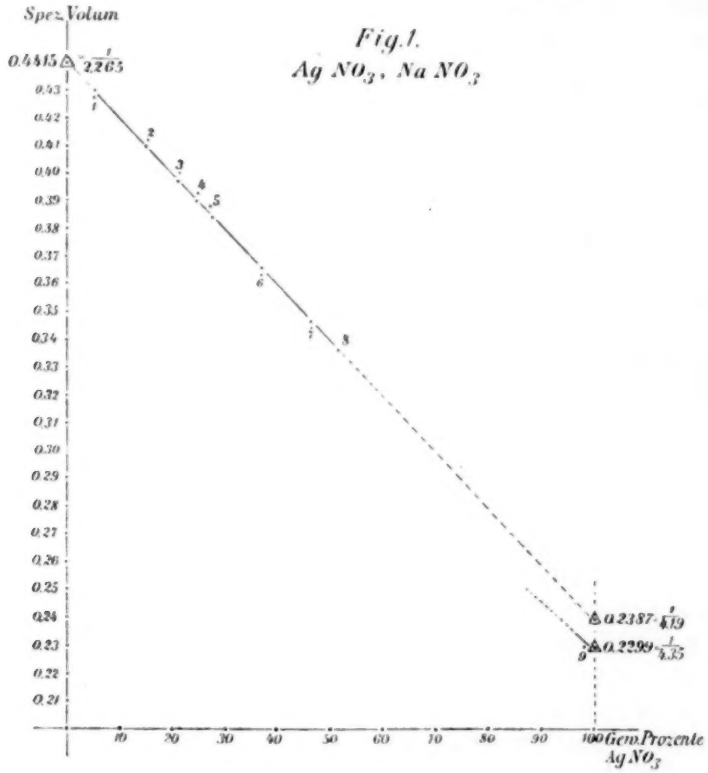
Weit weniger günstig für eine gründliche Untersuchung sind die rhombischen Mischkrystalle von $AgNO_3$ und $NaNO_3$. Ihr geringer Gehalt an $NaNO_3$ (kaum 1 Prozent im Maximum), ihr hohes spezifisches Gewicht, welches nur die Bestimmung mittelst Schwimmer erlaubt, wozu noch die Bildung des AgJ-Häutchens kommt, was bei den meistens in dünnen Tafeln auftretenden Mischkrystallen oft einen sehr störenden Einfluss hat; weiter ihr Reichtum an Mutterlaugeeinschlüssen machen die ganze Untersuchung zu einer wenig lohnenden. An einer nur einigermassen genauen Bestimmung der spezifischen Gewichte des labilen rhombischen $NaNO_3$ kann hierbei nicht ge-

Nr.	Gewicht des Mischkrystalles in mg	Anzahl ccm $KCyS$-Lösung (1 ccm = 4·85 mg $AgNO_3$)	Gehalt an $AgNO_3$ in mg	Zusammensetzung in Gewichtsprozenten $AgNO_3$	Spezifisches Gewicht berechnet	Spezifisches Gewicht gefunden	Differenz der spezifischen Gewichte	Spezifisches Volum berechnet	Spezifisches Volum gefunden	Differenz der spezifischen Volumina
1	59·5	0·75	3·6	6·05	2·330	2·346	+ 0·016	0·4292	0·4264	− 0·0028
2	45·8	1·45	7·0	15·28	2·436	2·425	− 0·011	0·4105	0·4124	+ 0·0019
3	24·0	1·10	5·3	22·08	2·521	2·518	− 0·003	0·3967	0·3971	+ 0·0004
4	33·8	1·85	9·0	26·63	2·581	2·567	− 0·014	0·3875	0·3895	+ 0·0020
5	20·7	1·23	6·0	28·99	2·613	2·595	− 0·018	0·3827	0·3854	+ 0·0027
6	40·9	3·13	15·2	37·16	2·732	2·738	+ 0·006	0·3661	0·3652	− 0·0009
7	33·3	3·15	15·3	45·95	2·871	2·872	+ 0·001	0·3483	0·3482	− 0·0001
8[1])	120·8	13·03	63·2	52·32	2·982	2·982	0	0·3353	0·3353	0

[1]) Es ist dies die Beobachtung III der vorigen Tabelle.

dacht werden, ja es liess sich sogar nicht konstatieren, ob dasselbe grösser oder kleiner sei, als das der stabilen Modifikation.

Es wurden deshalb nur an den besten Krystallen einige Bestimmungen des Silbergehalts ausgeführt, um den maximalen $NaNO_3$-Gehalt zu bestimmen. Besonders wurden hierzu solche Krystalle gewählt, welche sich in der Lösung neben rhomboëdrischen Mischkrystallen gebildet hatten.



An drei verschiedenen rhombischen Krystallen oder Fragmenten, die ganz einschlussfrei und homogen waren, bestimmte ich den $AgNO_3$-Gehalt mittelst Titrierung zu 99·28, 99·11, 99·08 Gewichtsprozent. Der $NaNO_3$-Gehalt beträgt deshalb 0·72, 0·89, 0·92 Prozent, also im Mittel circa 0·8 Prozent, während ich für die spezifischen Gewichte (mittelst Schwimmer bestimmt) 4·34 bis 4·36 fand. Es ist dies also im Mittel dasselbe spezifische Gewicht, wie das vom reinen $AgNO_3$, und es lässt sich die geringe Differenz, durch den $NaNO_3$-Gehalt verursacht, auf diese Weise nicht nachweisen.

Da überhaupt der geringe $NaNO_3$-Gehalt der rhombischen Mischkrystalle die Vermutung aufkommen lässt, dass dieselben vielleicht ganz natriumfrei seien, also nur aus reinem $AgNO_3$ bestehen, und die geringe Abweichung des $AgNO_3$-Gehalts von 100 Prozent einem Analysenfehler zuzuschreiben sei, wurde absichtlich mittelst einer mikroskopischen Reaktion unzweideutig bewiesen, dass der geringe $NaNO_3$-Gehalt wirklich isomorph mit dem $AgNO_3$ gemischt vorkommt. Sucht man sich unter dem Mikroskop verschiedene absolut reine Fragmente der rhombischen Krystalle aus, und löst man einige solcher, nach sorgfältiger Abtrocknung, in ein paar Tropfen Wasser auf einem Uhrglas, schlägt das Silber mit etwas reiner HCl nieder, erhitzt, damit das $AgCl$ zusammenballt und das HNO_3 vertrieben wird, und lässt man nachher einen Tropfen der klaren Flüssigkeit auf einem Objektglas verdunsten, so erblickt man unter dem Mikroskop eine Anzahl kleiner Würfel und ganz isotropen Wachstumsformen von Chlornatrium, wodurch also bewiesen ist, dass der $NaNO_3$-Gehalt des Krystalles wirklich isomorph gemischt darin vorkommt, denn weder als flüssiger (von Mutterlauge) noch als fester Einschluss (z. B. von $NaNO_3$-reichen kleinen Rhomboëdern, welche sich sofort durch abweichende Polarisationsfarben von ihrer Umgebung abheben würden) ist er vorher beobachtet worden.

Obwohl obige Untersuchungen der rhombischen Mischkrystalle wie gesagt theoretisch lange nicht den Wert haben, wie die an den hexagonalen Krystallen angestellten, so sind sie doch von mir in der graphischen Darstellung als Beobachtung Nr. 9 eingetragen, um das Bild der untersuchten isodimorphen Gruppe vollständig zu machen. Die punktierte Linie der rhombischen Mischkrystalle wurde selbstredend nicht ganz ausgezogen, sondern nur angedeutet, da die Richtung derselben nicht feststeht. Nur ein kleiner Teil dieser Gerade, (welcher Teil in die Figur deutlichkeitshalber etwas vergrössert wurde) ist existenzfähig.

Schliesslich möchte ich mir erlauben, die Frage zu stellen, ob es nicht wünschenswert wäre, fortan bei isodimorphen Mischungen die Labilität der instabilen Modifikation in Zahlen auszudrücken. Vielleicht kann dies dadurch stattfinden, dass man den Maximalgehalt der labilen Bestandteile in den Mischkrystallen in Gewichtsprozenten ausdrückt. So würden sich z. B. die oben erlangten Resultate bei den Silber-Natriumnitratmischungen durch den einfachen Ausdruck:

$$\text{(hexag.) } 52{\cdot}5\ \%\ AgNO_3 - NaNO_3\ 0{\cdot}8\ \%\ \text{(rhomb.)}$$

darstellen lassen, indem man neben jedem der beiden chemischen Formeln den maximalen Gehalt in Gewichtsprozenten der labilen Modifikation und das

Krystallsystem der letztern angiebt.[1]) Aus obigem Ausdruck lässt sich z. B. sofort ablesen, dass sich aus gemeinsamen Lösungen von Natriumnitrat und Silbernitrat nur hexagonale Mischkrystalle von 0 bis höchstens 52·5 Gewichtsprozent an labilem $AgNO_3$ mit dem stabilen $NaNO_3$ gemischt abscheiden können, während die rhombischen Mischkrystalle nur höchstens 0·8 Prozent des labilen $NaNO_3$ mit dem stabilen $AgNO_3$ isomorph gemischt enthalten.[2])

2. Isodimorphe Reihe KNO_3, $AgNO_3$.

Bei den Mischungen von Kaliumnitrat und Silbernitrat ist die Sache komplizierter als bei denen von Natrium- und Silbernitrat, indem bei den ersteren noch die Bildung eines Doppelsalzes aus gleichen Molekeln der beiden Nitrate stattfindet. Das Doppelsalz, welches zuerst von Friedländer[3]) gemessen wurde, ist, im Gegensatz zu den beiden rhombischen einfachen Nitraten, monoklin.

Wir haben also drei Formen gut auseinander zu halten:

1) KNO_3, rhombisch, Axenverhältnis $a:b:c = 0{\cdot}591:1:0{\cdot}701$ (Miller).
2) Das Doppelsalz $KAgN_2O_6$, monoklin.
3) $AgNO_3$, rhombisch, Axenverhältnis $a:b:c = 0{\cdot}943:1:1{\cdot}3697$ (Brooke).[4])

Da wir bei der Untersuchung der Mischkrystalle stets diese drei Formen antreffen und sie nicht immer (wie die beiden Formen der $NaNO_3$, $AgNO_3$-Reihe) leicht auf den ersten Blick von einander zu unterscheiden sind, erwähne ich hier in Kürze die zur Diagnose erforderlichen krystallographischen und optischen Eigenschaften.

Bringt man die aus einer Lösung von Kalisalpeter entstandenen

[1]) Auf dieselbe Art und Weise ausgedrückt, würde die früher von mir untersuchte Reihe *Fe*-, *Mg*-Sulfat sich schreiben lassen:
(monokl.) 54·1% $MgSO_4 + 7aq.$ — $FeSO_4 + 7aq.$ 18·8% (rhomb.).

[2]) H. Rose (Pogg. Ann. **102**, 436. 1857) untersuchte zuerst die Mischkrystalle, welche aus Lösungen von $NaNO_3$ und $AgNO_3$ entstanden. Auch er fand schwach $NaNO_3$-haltige (0·53 bis 1·01 Prozent) Krystalle des Silbernitrattypus und dagegen silberreiche (50·81 Prozent $AgNO_3$-haltige) Rhomboëder (die er jedoch irrtümlicher Weise als Doppelsalz $AgNO_3 + 2NaNO_3$ auffasst), und ausserdem später silberärmere Rhomboëder (mit 38·52 und 32·02 Prozent $AgNO_3$).

[3]) Zeitschr. für Krystallographie **3**, 215. 1879. Russell und Maskelyne. (Journ. Chem. Soc. 1877, 843) haben schon früher diese Verbindung dargestellt und als monoklin erkannt.

[4]) Ich bediene mich hier, aus später zu entwickelnden Gründen, des ursprünglich angegebenen Axenverhältnisses und nicht des später vorgeschlagenen 0·5302 : 1 : 0·7263, wo $c = a$, $a = c$ und $b = 2b$ genommen wird.

Krystalle unter das Mikroskop, oder solche, welche aus einem Tropfen dieser Lösung auf einem Objektglas krystallisiert sind, so findet man, dass sie fast ausschliesslich aus flachen Säulen bestehen, welche im parallel-polarisierten Licht parallel und rechtwinklig zu ihren Längsseiten auslöschen und im konvergent-polarisierten Lichte die Interferenzfigur der optisch-zweiaxigen Krystalle zeigen: ein Kreuz, welches sich bei Drehung des Objekttisches öffnet und in zwei Hyperbeln zerfällt. Die beiden Pole sind nicht sichtbar. Es ist dies vollkommen in Übereinstimmung mit den bekannten krystallographischen und optischen Eigenschaften des Kalisalpeters. Die rhombischen Krystalle sind hauptsächlich nach dem Brachypinakoïd entwickelt, und liegen folglich fast immer auf dieser Fläche. Die optischen Axen, welche nur einen kleinen Winkel (in Luft 8° für Rot) mit einander bilden, liegen in dem makrodiagonalen Hauptschnitt; in den auf $\infty\breve{P}\infty$ liegenden Tafeln tritt also das Kreuz (und bei Drehung die Hyperbeln) auf. Da die Vertikalaxe Bisectrix ist, fallen auf $\infty\breve{P}\infty$ die Pole ausserhalb des Gesichtsfeldes. Weiter ist für den Salpeter die starke Doppelbrechung charakteristisch, welche sich in dem schon bei geringer Dicke der Krystalle auftretenden Weiss höherer Ordnung verrät.

Die aus einer $AgNO_3$-Lösung entstandenen Krystalle dagegen bestehen aus flachen viereckigen Tafeln, die nur scheinbar, aber nicht in Wirklichkeit quadratisch sind, indem der eine Winkel nahezu 88° und der andere circa 92° misst. Diese Rhomben löschen nach den Diagonalen aus. Im konvergent-polarisierten Lichte zeigen sie sehr schön das Kreuz und bei Drehung die Hyperbeln. Auch hier fallen die Pole selbst nicht ins Gesichtsfeld, sondern nur einige ihrer farbigen Ringe. Auch dies stimmt mit dem in der Litteratur angegebenen optischen Charakter: die spitze Bisectrix steht senkrecht auf den Tafeln, die optische Axenebene fällt mit der langen Diagonale zusammen, während der Axenwinkel sehr gross ist (in Luft 126° 37′ für Rot). Im Gegensatz zum Salpeter hat das $AgNO_3$ nur geringe Doppelbrechung, so dass die dünnsten Tafeln die blassen Farben erster Ordnung zeigen.

Bereitet man eine Lösung aus gleichen Molekeln KNO_3 und $AgNO_3$, so entstehen beim Krystallisieren schmale rektanguläre Tafeln, die den flachen Säulen von Kalisalpeter oft sehr ähnlich sehen und auch wie diese im parallel-polarisierten Lichte gerade auslöschen. Ein Unterschied ergiebt sich erst im konvergent-polarisierten Lichte, indem die Doppelsalztafeln hier nur einen Teil des Interferenzkreuzes zeigen, nämlich bloss einen schwarzen Balken, welcher senkrecht auf der Längsseite der Tafel steht, und sich bei Hin- und Herdrehung des Objektes links und rechts bewegt. Ausserdem zeigen sich bei den dünnsten Blättchen meh-

rere farbige Ringe des einen Pols. Dies Verhalten stimmt mit den von Friedländer angegebenen Eigenschaften des Doppelsalzes: die Krystalle sind tafelförmig nach oP, die spitze Bisectrix macht mit der Vertikalaxe einen Winkel von 9° 25′. Es kann also nur der oben beschriebene Teil der Interferenzfigur zu Gesicht kommen.[1])

Wir haben also die folgende kurze optische Unterscheidung der drei Arten von Krystallen:

Zusammensetzung	Krystallform	Im parallelpolarisierten Lichte	Im konvergentpolarisierten Lichte
KNO_3	Rektanguläre Tafeln.	Gerade auslöschend.	Die ganze Interferenzfigur zeigend: schwarzes Kreuz, sich bei Drehung in Hyperbeln öffnend.
$KAgN_2O_6$	Rektanguläre Tafeln.	Gerade auslöschend.	Nur einen Teil der Interferenzfigur (einen schwarzen Balken) zeigend.
$AgNO_3$	Flache Rhomben, fast quadratisch aussehend (mit Winkeln von 88° und 92°).	Nach den Diagonalen auslöschend.	Die ganze Interferenzfigur (Kreuz und Hyperbeln) zeigend.

Bereitet man durch Vermischen der konzentrierten Lösungen beider Nitrate die 9 verschiedenen Mischungen, so entstehen in den Ag-armen Lösungen anfänglich nur Krystalle des Salpetertypus, welche gerade auslöschen und Kreuz und Hyperbeln zeigen. Sie bestehen jedoch nicht aus reinem Kaliumnitrat, sondern enthalten einen geringen Betrag an Silbernitrat isomorph beigemischt. An eine quantitative Bestimmung dieses $AgNO_3$-Gehalts war leider nicht zu denken, da erstens der Silbergehalt sehr gering und zweitens die Krystalle (ebenso wie der reine Salpeter) reich an Mutterlaugeeinschlüssen waren. Es war deshalb unmöglich, ein ganz kompaktes Stück dieser Mischkrystalle zu bekommen, welches gross genug zur Titrierung des Ag-Gehalts war. Ich konnte jedoch unzweideutig beweisen, dass der geringe $AgNO_3$-Gehalt wirklich isomorph beigemischt war und nicht von eingeschlossener Mutterlauge oder $AgNO_3$-Einschlüssen herrührte. Es geschah dies mittelst einer einfachen mikrochemischen Reaktion. Bringt man ein absolut einschlussfreies Kryställchen oder ein

[1]) Wie Friedländer zeigte, ist das Doppelsalz optisch interessant, indem die Axenebene für Rot senkrecht steht zu derjenigen für Grün und deshalb im weissem Lichte die vom Brookit bekannte Erscheinung der Pseudo-einaxigkeit auftritt. Im Mikroskop ist jedoch dies Verhalten nur undeutlich sichtbar.

Krystallfragment (welches sich durch vorsichtiges Abbrechen oder Weglaugung aus grösseren unreinen Krystallen herstellen lässt), das auch optisch ganz einheitlich polarisiert, nach vorheriger sorgfältiger Abtrocknung mit Leinwand auf einem Objektglas in Berührung mit einem Tropfen verdünnter Kaliumchromatlösung, so kann man unter dem Mikroskop beobachten, wie sich ein schwacher Niederschlag von dunkelrotem Silberchromat bildet, und wie bei dem allmählichen Lösen des Krystalls in der Flüssigkeit sich immer neues Ag_2CrO_4 absetzt. Der geringe Silbergehalt ist also gleichmässig durch den ganzen Krystall verteilt, und kann deshalb nur isomorph beigemischt sein.

In den fünf kalireichsten Lösungen bilden sich anfänglich diese Krystalle des Salpetertypus. Sie zeigen, auf oben beschriebene Weise mikrochemisch geprüft, immer einen deutlichen $AgNO_3$-Gehalt, indem die sich in K_2CrO_4-Lösung bildende Ag_2CrO_4-Schicht jedesmal auftritt. Doch bleibt sogar bei den Ag-reichsten Krystallen der $AgNO_3$-Gehalt ein sehr schwacher, der, wie gesagt, sogar nicht annähernd quantitativ bestimmt werden konnte. Eine ungefähre Schätzung des Silbergehaltes bekam ich jedoch durch die Bestimmung des spezifischen Gewichts. Wenn man die verschiedenen absolut reinen Fragmente im Jodmethylen zugleich mit reinen Krystallen von KNO_3 zum Schweben bringt, findet man, dass sie zwar wenig aber immer noch deutlich schwerer sind; die Differenz beträgt im Mittel 0·004. Auch hierdurch wurde, da die Fragmente alle optisch homogen waren, die isomorphe Beimischung des $AgNO_3$ bewiesen. Aus der geringen Vermehrung (0·004) des spezifischen Gewichts lässt sich der maximale $AgNO_3$-Gehalt zu 0·3 Prozent schätzen. Wir haben also jedenfalls eine kleine, ununterbrochene isomorphe Reihe von KNO_3 mit 0 bis 0·3 Prozent $AgNO_3$.

Lässt man in den fünf Ag-ärmeren Lösungen das KNO_3 auskrystallisieren, so sammelt sich, weil die Krystalle sehr silberarm sind, der Silbergehalt in der Mutterlauge an, und bald stellt dieselbe eine übersättigte Lösung des Doppelsalzes $AgNO_3 + KNO_3$ dar, was man beweisen kann, wenn man einen Krystall dieses Doppelsalzes in die Lösung bringt: sofort erstarrt alles zu einem Krystallbrei; dagegen ist die Lösung nicht durch einen KNO_3- oder $AgNO_3$-Krystall zum Krystallisieren zu bringen.

Bei gehöriger Ruhe entstehen aber auch grosse Krystalle des Doppelsalzes, welche sogar oft einschlussfrei zu erhalten sind. Wählt man diese reinen Krystalle aus, so zeigen sie ohne Unterschied das früher beschriebene charakteristische Verhalten im konvergent-polarisierten Licht, indem nur der eine Teil der Interferenzfigur als schwarzer Balken erscheint. Sammelt man aus den verschiedenen Lösungen einige Krystalle

respektive Fragmente dieses Doppelsalzes an und bestimmt man ihren $AgNO_3$-Gehalt mittelst Titrierung mit $KCyS$, so findet sich immer eine konstante Zahl. Ich fand z. B. an fünf verschiedenen Krystallen: 62·11, 62·50, 62·53, 63·03 und 62·84 Prozent $AgNO_3$, während die Formel KNO_3, $AgNO_3$ theoretisch 62·73 Prozent fordert.

Auch das spezifische Gewicht des Doppelsalzes ist konstant. Obwohl ziemlich hoch, konnte es eben noch in fast unvermischtem Jodmethylen bestimmt werden. Obgleich sich auch hierbei ein AgJ-Häutchen bildet, was die spezifische Gewichtsbestimmung weniger genau macht, konnte man die richtige Zahl doch innerhalb enger Grenzen ermitteln, indem man die reinen Krystallfragmente in vorher ungefähr auf die verlangte Dichte gebrachtes Jodmethylen eintrug und bloss das anfängliche Steigen oder Sinken des in den ersten Augenblicken noch reinbleibenden Fragmentes betrachtet. Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen weichen unter sich wenig ab. Ich fand 3·219, 3·221, 3·218, 3·218 und 3·222 bei 16° bis 17°, also im Mittel 3·219.

Aus den vier silberreicheren Lösungen krystallisiert anfänglich nur das Doppelsalz heraus. Ist hierdurch der Kaligehalt sehr gering geworden, so fängt das Silbernitrat an auszukrystallisieren, jedoch nicht ganz rein, sondern mit einem geringen Gehalt an isomorph beigemischtem KNO_3. Diese KNO_3-armen Mischkrystalle [1]) sehen den Krystallen von reinem $AgNO_3$ ganz ähnlich, es sind flache Tafeln von rhombischem Umriss, die Winkel von 88° resp. 92° zeigen und nach den Diagonalen auslöschen. Dass sie jedoch kein reines $AgNO_3$ sind, aber KNO_3 isomorph beigemischt enthalten, bewies die Titrierung einiger grosser einschlussfreier Fragmente; ich bekam 99·88, 99·36, 99·60 Prozent $AgNO_3$, so dass der maximale KNO_3-Gehalt kaum 0·5 Prozent überstiegen wird. An eine spezifische Gewichtsbestimmung war selbstredend nicht zu denken, da diese nur indirekt mittelst Schwimmer vorgenommen werden konnten, und deshalb (auch noch wegen der Bildung eines AgJ-Häutchens) mit nicht genügender Genauigkeit stattfinden konnte.

Da auch hier wegen des geringen KNO_3-Gehalts die Möglichkeit existiert, dass dieser nicht der isomorphen Beimischung, sondern einem Analysenfehler zuzuschreiben ist, wurde durch eine mikroskopische Reaktion die Sache entschieden. Entfernt man aus einem mikroskopisch ganz tadellosen und sorgfältig abgetrockneten rhombischen Krystallfragment, nach Lösung in ein wenig Wasser, das Silber mit einem Tropfen HCl,

[1]) Auch hier bekommt man, wie bei reinem $AgNO_3$, grössere und einschlussfreie Krystalle, wenn man zu der Lösung etwas Jodsilber zusetzt.

und fügt man zu der klaren Lösung auf dem Objektglas ein Tröpfchen Platinchloridlösung, so erscheinen bald unter dem Mikroskop (nötigenfalls nach geringer Eindampfung) einige gelbe, scharfe Oktaeder von K_2PtCl_6. (Die vorhergehende Entfernung des Silbers mit HCl ist deshalb nötig, weil sich beim Mischen von $AgNO_3$ und $PtCl_4$ ein unlösliches Doppelsalz von Platinchlorür und Chlorsilber bildet.) Ein Kontrollversuch wurde noch gemacht, um zu zeigen, dass im chemisch reinen $AgNO_3$ die betreffende Reaktion nicht auftritt. Da das Silbernitrat des Handels oft Spuren von beigemischtem KNO_3 enthält, wurde vom chemisch reinen Silber ausgegangen, ein paar kleine Späne hiervon auf einem Uhrglas in einigen Tropfen HNO_3 gelöst, das Silber mit etwas HCl gefällt und in Tropfen der klaren Flüssigkeit auf einem Objektglas mit $PtCl_4$-Lösung gemischt: es entstanden die gelben K_2PtCl_6-Oktaeder jetzt nicht.

Aus obigen Versuchen lässt sich Folgendes mit Bestimmtheit ableiten: Eine direkte isomorphe Mischung von KNO_3 und $AgNO_3$ in allen Verhältnissen (wie sie z. B. zwischen Zink- und Magnesiumsulfat auftritt) findet nicht statt. Es entstehen aber zweifelsohne Mischkrystalle in der Nähe der beiden reinen Endglieder; ein wenig (höchstens 0·3 Prozent) $AgNO_3$ kann sich mit KNO_3 zu Krystallen des Salpetertypus mischen und ebenso ein wenig (höchstens 0·5 Prozent) KNO_3 mit $AgNO_3$ zu Krystallen des Silbernitrattypus. In der mehr als 99 Prozent betragenden grossen Lücke zwischen beiden steht ein Doppelsalz aus gleichen Molekeln ganz isoliert, es mischt sich nicht mit den beiden einfachen Nitraten, sondern hat immer dieselbe chemische Zusammensetzung und physikalische Beschaffenheit. Dass es wirklich eine chemische Verbindung und keine Mischung von gleichen Molekeln ist, wird ausserdem noch dadurch bewiesen, dass eine physikalische Eigenschaft, wie das spezifische Gewicht, darin nicht additiv auftritt, sondern dass das Volum eine beträchtliche Kontraktion erfährt, wie sich leicht berechnen lässt. Nach meinen früheren Bestimmungen ist das spezifische Gewicht von $KNO_3 = 2{\cdot}109$ und das von $AgNO_3 = 4{\cdot}352$. Es ergeben sich also für beide die spezifischen Volumina $\frac{1}{2{\cdot}109} = 0{\cdot}4742$ und $\frac{1}{4{\cdot}352} = 0{\cdot}2298$. Berechnet man nach der Formel[1])

$$V = \frac{v_2 - v_1}{100} a_g + v_1$$

das spezifische Volum des Doppelsalzes, welches 62·73 Gewichtsprozente $AgNO_3$ enthielt, so ergiebt sich dies zu 0·3209. Dies würde also das spezifische Volum (resp. $\frac{1}{0{\cdot}3209} = 3{\cdot}116$ das spezifische Gewicht) sein,

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 510. 1889.

wenn es eine isomorphe Mischung wäre. In Wirklichkeit ist das spezifische Gewicht aber $= 3{\cdot}219$ (resp. das spezifische Volum $= 0{\cdot}3107$). Es ergiebt sich also die beträchtliche Differenz von $-0{\cdot}0102$ im spezifischen Volum und $+0{\cdot}103$ im spezifischen Gewicht, was natürlich weit ausserhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt.

Graphisch dargestellt würde das Doppelsalz ganz ausserhalb der geraden Linie fallen, welche die beiden spezifischen Volumina der reinen Endglieder verbindet, wie es Figur 2 zeigt.

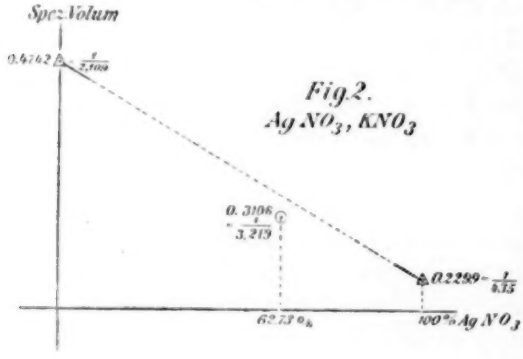


Fig. 2.
$AgNO_3$, KNO_3

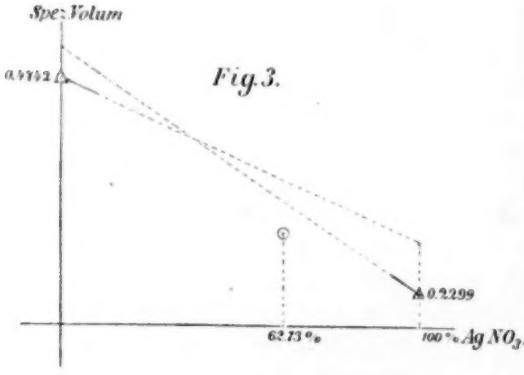


Fig. 3.

In dieser Figur sind die beiden kleinen isomorphen Mischungsreihen in der Nähe der Endglieder auch angedeutet und zur Deutlichkeit etwas grösser dargestellt als in der Wirklichkeit. In dieser Hinsicht erhebt sich eine theoretisch wichtige Frage, nämlich: Würden die beiden kleinen geraden Linien, wenn verlängert, in einander fallen (Fig. 2), oder zwei unabhängige sich schneidende Geraden bilden (Fig. 3)? Leider ist die Frage nicht experimentell zu lösen, da die betreffenden Mischkrystalle viel zu wenig des labilen Bestandteiles enthalten und ausserdem in viel zu kleinen einschlussfreien Krystallen zu erhalten sind, um auch nur annähernd die Richtungen der betreffenden Geraden festzustellen.

Dennoch halte ich die letztere Ansicht, dass man es hier mit keiner isomorphen, sondern mit einer isodimorphen Reihe zu thun hat, für die wahrscheinlichere, so dass die genaue graphische Darstellung nicht wie Fig. 2, sondern wie Fig. 3 aussehen wird. Ich gründe diese Ansicht darauf, dass bei den beiden Nitraten ein Doppelsalz gebildet wird. Die Erfahrung lehrt bekanntlich, dass zur Bildung eines Doppelsalzes ein gewisser

Grad von chemischem Kontrast nötig ist, so dass Salze von chemisch sehr analogen Metallen, wie z. B. *Zn*, *Mg*, *Ni* oder *Ba*, *Sr* etc. unter sich niemals Doppelsalze bilden werden, sondern meistens nur direkte isomorphe Mischungen, dass dagegen Doppelsalze auftreten können, wenn die Metalle nicht ganz chemisch analog sind, wie *Ca* und *Mg*, *K* und *Na* etc.[1]) Ebenso halte ich KNO_3 und $AgNO_3$, weil hierbei ein Doppelsalz auftritt, für nicht isomorph, sondern für zwei chemisch und auch krystallographisch abweichende Körper, die zwar beide rhombisch aber mit ganz verschiedenen Axenverhältnissen krystallisieren. Jeder Versuch, beide Axenverhältnisse aufeinander zurückzuführen, ist nach meiner Ansicht nicht erlaubt, weil hierdurch der Gedanke an Isomorphismus wachgerufen wird, welcher in Wirklichkeit wahrscheinlich nicht existiert. Nach meinem Dafürhalten giebt es also ausser dem gewöhnlichen stabilen $AgNO_3$ mit dem Axenverhältnis 0·943 : 1 : 1·3697 noch ein labiles $AgNO_3$ mit einem Axenverhältnis, welches sich dem von KNO_3, also 0·591 : 1 : 0·701, nähern wird, und auch im spezifischen Gewicht und anderen physikalischen Eigenschaften von der stabilen Modifikation abweichen wird. — Eine entsprechende stabile und labile Modifikation wird auch bei dem KNO_3 vorkommen.

Ein zweiter Grund, weshalb ich den direkten Isomorphismus zwischen den beiden stabilen Modifikationen von KNO_3 und $AgNO_3$ bestreite, ist die schon früher erwähnte (S. 598) auffallende Differenz im Molekularvolumen der beiden.

Will man die beiden isomorphen Mischungen von KNO_3 und $AgNO_3$ auf die auf S. 607 angegebene Weise ausdrücken, so liesse sich dies (rhomb., $A.V. = 0{\cdot}59 : 1 : 0{\cdot}70$) 0·3 % $AgNO_3$ — KNO_3 0·5 % (rhomb., $A.V. = 0{\cdot}94 : 1 : 1{\cdot}37$) schreiben.[2])

---

[1]) Man verstehe mich wohl: chemisch abweichende Körper brauchen nicht immer ein Doppelsalz zu bilden; z. B. bilden $NaNO_3$ und $AgNO_3$, wie ich früher zeigte, nur eine isodimorphe Reihe ohne Doppelsalz. Wenn aber ein Doppelsalz auftritt, ist der chemische Kontrast wahrscheinlich immer so gross, dass eine direkte isomorphe Mischung beider Endglieder zur Unmöglichkeit wird.

[2]) Der erste, welcher die Gruppe KNO_3, $AgNO_3$ untersuchte, war H. Rose (Pogg. Ann. **106**, 321. 1859). Derselbe hat jedenfalls keine homogenen Krystalle untersucht, indem er einen Mischkrystall von der Zusammensetzung $3KNO_3$, $AgNO_3$ angiebt. Es ist das höchstwahrscheinlich eine Verwachsung von dem rhombischen fast silberarmen KNO_3 mit dem monoklinen Doppelsalz aus gleichen Molekeln, welche beide prismatisch aussehende Krystalle bilden, die jedenfalls ohne optische Untersuchung damals schwer zu unterscheiden waren. Auch das aus jener Analyse gezogene Resultat: „Unstreitig kann sich das salpetersaure Kali in allen Verhältnissen mit dem salpetersauren Silberoxyd mischen"; ist, wie ich zeigte, nicht richtig.

3. Der Isomorphismus bei den übrigen Alkalinitraten.

Die Nitrate der übrigen univalenten Metalle lassen sich, sowohl was hre Mischungen unter sich als diejenigen mit den *Ag*-, *K*- und *Na*-Nitraten betrifft, nicht so gut untersuchen wie die der beiden vorigen Gruppen, was der geringen Grösse und dem Reichtum an Mutterlaugeeinschlüssen ihrer Mischkrystalle zuzuschreiben ist. Bei den Nitraten des Ammoniums und Lithiums gesellt sich hierzu noch die unangenehme Eigenschaft der Zerfliesslichkeit an der Luft.

Obwohl die vollständige Untersuchung mittelst chemischer Analyse und spezifischer Gewichtsbestimmungen also wegfallen musste, glaube ich bei einigen durch Darstellung der Mischkrystalle, optische Untersuchungen und mikrochemische Reaktionen einige für die Kenntnis der Isomorphie nicht unwichtige Resultate gewonnen zu haben.

1) $(NH_4)NO_3$, $AgNO_3$.

Obgleich sowohl Ammoniumnitrat als Silbernitrat rhombisch sind, existiert hier, ebensowenig wie bei KNO_3, $AgNO_3$, eine direkte isomorphe Mischung, sondern es bildet sich ebenfalls ein Doppelsalz aus gleichen Molekeln und zweierlei Art von Mischkrystallen. Wir haben also wiederum drei gut getrennte Typen von Krystallen. Die silberarmen Mischkrystalle sehen dem reinen Ammoniumnitrat täuschend ähnlich: lange gerade auslöschende Nadeln, welche hauptsächlich aus einem horizontalen Prisma (Brachydoma) mit keiner oder nur schmal entwickelten Pinakoïden bestehen und deshalb, weil der Krystall immer auf eine Domenfläche zu liegen kommt, im konvergent-polarisierten Lichte nur einen Teil der Interferenzfigur, den schwarzen Balken, zeigen. — Die silberreichen Mischkrystalle haben den schon früher beschriebenen Typus der $AgNO_3$-Krystalle: nach den Diagonalen auslöschende, schwach polarisierende Tafeln von fast quadratischem Umriss (die ebenen Winkel messen circa 88° resp. 92°). — Das Doppelsalz dagegen, welches aus einer Lösung der nach ihren Molekulargewichten abgewogenen Nitrate krystallisiert, bildet schmale Tafeln von rectangulärem oder gestreckt sechsseitigem Umriss. Sie löschen im parallel-polarisierten Lichte nach der Längsseite aus und zeigen im konvergent-polarisierten Lichte recht schön die vollständige Interferenzfigur der optisch-zweiaxigen Krystalle: die beide Pole von farbigen Ringen umgeben mit dem Kreuz, welches bei Drehung des Objekttisches in die Hyperbeln übergeht. Die spitze Bisectrix steht also senkrecht auf der vorherrschenden Fläche. Der Axenwinkel ist klein. Das Krystallsystem des Doppelsalzes, welches wegen der geringen Grösse der Krystalle nicht genau bestimmt werden

konnte, ist wahrscheinlich das rhombische und die vorherrschende Fläche eine der drei Pinakoïde.

Dass das untersuchte Salz wirklich aus gleichen Molekeln $AgNO_3$ und $(NH_4)NO_3$ bestand, ergab sich durch die Analyse desselben. Aus der Lösung beider nach ihren Molekulargewichten abgewogenen Salzen entstanden im Exsikkator nur die säulenförmigen Krystalle, welche das erwähnte optische Verhalten zeigten. Sie wurden aus der Lösung entfernt, zwischen Filtrierpapier gepresst, bis sie keine Feuchtigkeit mehr abgaben, rasch gewogen und mit Rhodankaliumlösung titriert. Ich fand ihren $AgNO_3$-Gehalt in zwei Bestimmungen zu 67·1 und 67·4 Prozent, während theoretisch 68·0 Prozent verlangt werden. Die starke Wasseranziehung des Salzes, in Verbindung mit eingeschlossenen Mutterlaugeresten mag die Ursache der Differenz sein.

Die graphische Darstellung der spezifischen Volumina dieser Gruppe würde wahrscheinlich der von KNO_3, $AgNO_3$ ähnlich sehen: an jedem der beiden Enden eine kurze gerade Linie und in der Mitte ein isolierter Punkt.

2) $LiNO_3$, $AgNO_3$.

Das Lithiumnitrat bildet wasserklare, scharfe Rhomboëder, welche denjenigen von $NaNO_3$ täuschend ähnlich sehen und auch optisch sich gleich verhalten.[1]) Sie sind jedoch sehr hygroskopisch, so dass sie nur durch Erwärmen der Lösung dargestellt werden können. Erhitzt man ein Tröpfchen der Lösung auf einem Objektglas vorsichtig, so treten bald die kleinen scharfen Rhomboëder zu Gesicht, lösen sich aber bald wieder in der Flüssigkeit. Von einer gründlichen Untersuchung der Mischkrystalle von $LiNO_3$ mit einem anderen Nitrate konnte deshalb keine Rede sein.[2])

Bringt man verschieden zusammengesetzte Lösungen von Lithium- und Silbernitrat auf einem Objektglas durch gelinde Erwärmung zum Verdampfen, so bilden sich die beiden bei $NaNO_3$, $AgNO_3$ beschriebenen

[1]) Nach Kremers (Pogg. Ann. **92,** 520) krystallisiert das $LiNO_3$ bei höherer Temperatur in rhombischen Prismen. Auch sollen sich nach Frankenheim (Pogg. Ann. **93,** 23) leicht Hydrate bilden. Ausserdem soll nach demselben Forscher noch ein reguläres wasserfreies $LiNO_3$ bestehen.

[2]) Auffallend ist das hohe, von Kremers zu 2·334 und von Troost zu 2·442 bestimmte spezifische Gewicht von $LiNO_3$, das also grösser ist als das von KNO_3 und $NaNO_3$, während man bei dem sehr kleinen Atomgewicht des Lithiums (7) gerade ein kleines spezifisches Gewicht erwarten würde. In Übereinstimmung hiermit ist das Molekularvolum von $LiNO_3$ sehr klein, und ziemlich abweichend von dem des damit isomorphen $NaNO_3$.

silberarmen hexagonalen und silberreichen rhombischen Mischkrystalle, so dass wir es hier wahrscheinlich nur mit einer einfachen isodimorphen Reihe ohne Doppelsalzbildung zu thun haben.

3) KNO_3, $NaNO_3$.

Diese Kombination ist eine der interessantesten, erstens weil sie aus den am meisten vorkommenden Alkalinitraten besteht, und zweitens weil von dem Kaliumnitrat wirklich die labile hexagonale Form darzustellen ist.

Allgemein bekannt ist die zuerst von Frankenheim[1]) beobachtete Erscheinung, dass, wenn man einen Tropfen konzentrierter Kaliumnitratlösung unter dem Mikroskop verdunsten lässt, zuerst kleine, scharfe Rhomboëder entstehen. Erst später schiessen die gewöhnlichen langen rhombischen Säulen an. Dass die zuerst entstandenen Rhomboëder aus einer instabilen Modifikation bestehen, ergiebt sich, wenn sie mit einem scharfen Körper oder mit einer der rhombischen KNO_3-Säulen in Berührung kommen: sie werden dann sofort trübe, indem sie sich in ein Aggregat von rhombischen Krystallen verwandeln; ihre anfänglich einheitliche Polarisation wird zu einer Aggregatpolarisation. Der ebene Winkel der kleinen Rhomboëder misst 102° 30′, woraus sich ein Endkantenwinkel von 106° 36′ berechnet, der fast vollkommen mit demjenigen des Natronsalpeters (106° 30′) übereinstimmt.[2])

Es braucht uns deshalb nicht zu wundern, dass wir es bei KNO_3, $NaNO_3$ mit einer echten isodimorphen Reihe zu thun haben, wo also hexagonale sowohl als rhombische Mischkrystalle auftreten.

Leider konnte diese wichtige Gruppe nicht so eingehend untersucht werden, wie sie es verdiente. Es war nämlich nicht möglich, genügend grosse und einschlussfreie Mischkrystalle zu bekommen, die mit der erforderlichen Genauigkeit analysiert werden konnten. An den wenigen und

[1]) Pogg. Ann. **92**, 351. 1854. Weiter zeigte Frankenheim, dass der gewöhnliche rhombische Salpeter bei Erhitzung bis nahe zum Schmelzpunkt in die hexagonale Modifikation übergeht. Mallard bestätigte dies auf optischem Wege, indem eine nach der Basis geschliffene Platte von Kalisalpeter, die kalt optisch zweiaxig war, nach Erwärmung im konvergent-polarisierten Lichte das Kreuz mit den konzentrischen Ringen optisch-einaxiger Körper zeigte (Bull. soc. min. **5**, 228. 1882).

[2]) Auch durch Fällung gesättigter Lösungen mittelst Alkohol bilden sich nach Frankenheim Rhomboëder. Sehr gut kann man dies beobachten, wenn man auf einem Objektglas einen Tropfen KNO_3-Lösung mit einem Tropfen Alkohol in Berührung bringt; an der Grenze beider Flüssigkeiten entstehen im Anfange zahlreiche kleine Rhomboëder, bald folgen jedoch die Nadeln des rhombischen Salpeters, die auch nachher die Rhomboëder durch ihre Berührung umwandeln.

kleinen absolut reinen Mischkrystallen (resp. aus grösseren Krystallen erhaltenen reinen Fragmenten) konnte mittelst mikrochemischen Reaktionen und spezifischen Gewichtsbestimmungen nur folgendes konstatiert werden.

Es entstehen zweifelsohne beiderlei Arten von Mischkrystallen: einschlussfreie, gut abgetrocknete Rhomboëder bilden, in einen Tropfen mit HCl versehener Platinchloridlösung[1]) gebracht, deutliche K_2PtCl_6-Oktaeder. Ebenso zeigen reine Fragmente rhombischer Krystalle mittelst folgender mikrochemischer Reaktion unzweideutig isomorph beigemischtes Natriumnitrat: es wird aus einem derartigen vorher mikroskopisch geprüften und abgetrockneten optisch-zweiaxigen Krystallfragment vorher das Kali entfernt, indem man es in ein wenig Wasser löst und $PtCl_4$-Lösung in Überschuss mit etwas Salzsäure und Alkohol zusetzt. Hat sich der Niederschlag gesetzt, so bringt man ein paar Tropfen der klaren gelben Lösung auf ein Objektglas und erwärmt vorsichtig, bis die Masse anfängt trocken zu werden. Bringt man das Objektglas unter das Mikroskop, so zeigen sich im polarisierten Lichte immer die charakteristischen, lebhaft polarisierenden, triklinen Nadeln des Natriumplatinchlorids, welche sich ausserdem durch ihre schiefe Auslöschung (circa 22°) unterscheiden. Es ist diese, meines Wissens zuerst von Haushofer[2]) angegebene, Mikroreaktion ausgezeichnet, um kleine Quantitäten Natrium neben viel Kalium aufzufinden. Die Kryställchen sind jedoch sehr hygroskopisch, so dass die zwischen gekreuzten Nicols lebhaft hervorleuchtenden Nadeln bald wieder in der Lösung verschwinden und nur durch erneutes Erwärmen wiederum zum Vorschein zu rufen sind. Da die Reaktion sehr empfindlich ist und in der trocknen Salzmenge jede Spur von Natrium als ein im Dunkeln grell hervorleuchtendes Nädelchen sich zeigen muss, ergiebt sich zugleich, dass wegen der verhältnismässig geringen Menge dieser Kryställchen, welche bei dem beschriebenen Versuch entstehen, die rhombischen Mischkrystalle nur wenig (vielleicht ungefähr $^1/_2$ bis 1 Prozent) $NaNO_3$ isomorph beigemischt enthalten.

Wegen der Existenzfähigkeit der labilen Modifikation des Kalisalpeters im freien Zustande würde man schliessen, dass eine fast komplette Mischungsreihe rhomboëdrischer Krystalle vom reinen $NaNO_3$ bis zum reinen KNO_3 existiere. Dies ist aber nicht der Fall. Unter gewöhnlichen Umständen (d. h. bei Krystallisation aus kalten Lösungen) bilden sich nur kaliarme Rhomboëder, wie sich deutlich aus der beschriebenen mikro-

[1]) Die Zufügung von HCl ist unbedingt nötig, weil es sonst an der nötigen Menge Chlor in der Lösung mangelt, und die K_2PtCl_6-Oktaëder nicht oder erst spät erscheinen.

[2]) Mikrochemische Reaktionen S. 99. 1885.

chemischen Untersuchung ergiebt: die entstandenen Kaliumplatinchloridoktaeder sind nur wenig zahlreich, so dass der KNO_3-Gehalt nach Schätzung höchstens nur ein Bruchteil eines Prozentes betragen wird.[1]) Ähnliches ist, wie schon erwähnt, bei den rhombischen Mischkrystallen der Fall: sie enthalten nur wenig $NaNO_3$. Beide Arten von Mischkrystallen sind also durch eine sehr grosse Lücke getrennt.[2])

Rechnet man — soweit die Schätzung aus den angeführten mikrochemischen Reaktionen erlaubt ist — die Menge des labil beigemischten Körpers zu einem Bruchteil eines Prozents (z. B. 0·5 Prozent), so liess sich die Mischung beider Salpeterarten darstellen wie folgt:

(hexag.) 0·5% KNO_3 — $NaNO_3$ 0·5% (rhomb.).

Da die weite, mehr als 99 Prozent betragende Lücke in der Mischungsreihe uns auf die Vermutung bringt, dass hier auch, ebenso wie bei KNO_3, $AgNO_3$, ein Doppelsalz auftreten könnte, wurde absichtlich eine Mischung von nach den Molekulargewichten abgewogenen gleichen Mengen KNO_3 und $NaNO_3$ gelöst: es krystallisierten jedoch nur die beiden beschriebenen fast reinen Nitrate und kein Doppelsalz aus.

An dieser Stelle möchte ich noch auf eine auffallende Eigenschaft der KNO_3-Krystalle aufmerksam machen. Sowohl bei Krystallisation grösserer Mengen KNO_3, als bei Verdunstung eines Tropfens unter dem Mikroskop sieht man, dass unter den stabilen Krystallen zwei sehr abweichende Typen zu unterscheiden sind, nämlich lange, oft flache Nadeln und kurze Krystalle. Die Nadeln haben das gewöhnliche Äussere von Salpeterkrystallen; die kurzen Krystalle, die oft wie facettierte Körner aussehen, haben oft einen hexagonalen Habitus, indem sie rundum ausgebildete kurze Quarzkrystalle ähnlich sehen. Die Frage ist erlaubt, ob wir es hier

[1]) Wie gering der Kaliumgehalt sein muss, der sich in den wenigen K_2PtCl_6-Oktaëdern zeigt, lässt sich dadurch beweisen, dass, wenn man nur eine äusserst geringe Menge Kali, z. B. eine nur eben mit etwas KNO_3-Lösung befeuchtete Nadelspitze, in die Lösung bringt, sofort eine reichliche Bildung von gelben Oktaëdern entsteht. — Dass der Nachweis des Kaliums in den Rhomboëdern nur Wert hat, wenn man absolut einschlussfreie Krystalle resp. Fragmente anwendet, braucht kaum erwähnt zu werden, weil die Mutterlauge natürlich kalihaltig ist. Man bekommt leicht brauchbare Fragmente, wenn man die grossen Rhomboëder vorsichtig mit einem Glasstab zertrümmert. Wegen der leichten rhomboëdrischen Spaltbarkeit lassen sich bequem tadellose Blättchen abspalten.

[2]) Diese Lücke besteht wahrscheinlich nur für Mischkrystalle, welche unter gewöhnlichen Umständen entstanden sind. Aus übersättigten Lösungen oder mittelst Fällung durch Alkohol wird vielleicht die ganze Reihe von hexagonalen Mischkrystallen zu bekommen sein, die jedoch, ebenso wie das hexagonale KNO_3, bei Berührung mit einem scharfen Körper sich sofort trüben werden.

wirklich nur mit zwei verschiedenen Ausbildungen derselben Krystalle zu thun haben, oder ob den kurzen Krystallen ein anderes Krystallsystem, z. B. das holoëdrisch-hexagonale zukommt.[1]) Mustert man jedoch die verschiedenen, aus einer Lösung entstandenen KNO_3-Krystalle, so trifft man auch einige Übergangsformen zwischen den langen Nadeln und den Körnern an, so dass beide zweifelsohne zu derselben Art von Krystallen gehören. Ausserdem zeigen sich die kurzen Krystalle im konvergent-polarisierten Lichte als deutlich zweiaxig.

4) $(NH_4)NO_3$, $NaNO_3$.

Auch bei dieser Reihe konnte wegen der Zerfliesslichkeit des Ammoniumnitrats nur konstatiert werden, dass sich eine isodimorphe Reihe bildet, dass also sowohl hexagonal-rhomboëdrische als rhombische Mischkrystalle entstehen.

Dass die ersteren, obwohl sie krystallographisch und optisch vollkommen mit den Rhomboëdern des reinen Natronsalpeters übereinstimmen, dennoch einen ansehnlichen Gehalt an Ammoniumnitrat besitzen, lässt sich leicht zeigen, wenn man ein reines, trocknes Rhomboëderchen in eine Platinchloridlösung bringt. Unter dem Mikroskop zeigt sich deutlich, wie während der Krystall sich allmählich löst, zugleich eine reichliche Bildung von gelben $(NH_4)_2PtCl_6$-Oktaëdern stattfindet. Es ist in dieser Hinsicht also ein deutlicher Unterschied zwischen KNO_3 und $(NH_4)NO_3$ merkbar. Bei den ersten traten die gelben Oktaeder nur spärlich auf. Ammoniumnitrat mischt sich also leicht, Kaliumnitrat schwer mit dem hexagonalen $NaNO_3$. Dieser Unterschied ist um so auffallender, weil $(NH_4)NO_3$ nicht wie KNO_3 bei Verdunstung eines Tropfens der Lösung erst mikroskopische Rhomboëder bildet: es entstehen nur rhombische Nadeln.

Die rhombischen Mischkrystalle können nicht auf ähnliche Weise mikrochemisch auf ihren $NaNO_3$-Gehalt untersucht werden, weil sich die dünnen, leicht zerfliessenden Nadeln nicht aus der Lösung isolieren und abtrocknen lassen. Dass sie aber notwendig Natriumnitrat enthalten müssen, ergiebt sich daraus, dass die Lösungen $8(NH_4)NO_3$, $2NaNO_3$ und $9(NH_4)NO_3$, $1NaNO_3$, welche also noch ziemlich viel Natrium enthal-

[1]) Diese Frage ist um so mehr gerechtfertigt, als wir die beiden Typen, lange dünne Nadeln und kurze dicke Krystalle, auch bei Rubidium- und Caesiumnitrat antreffen, und Bunsen auf Grund von Winkelmessungen letztere Salze für hexagonal erklärte. So könnte es auch möglich sein, dass bei KNO_3 die kurzen quarzähnlichen Krystalle holoëdrisch-hexagonal wären. Nach meinen Untersuchungen ist jedoch bei allen drei Nitraten nur eine Art von rhombischem Krystallen vorhanden und die Ähnlichkeit mit hexagonalen Krystallen nur scheinbar.

ten, nach Erwärmung ganz zu einem Filz von Krystallen erstarrten, ohne Bildung von Rhomboëdern.

5) $(NH_4)NO_3$, KNO_3.

Dies ist in theoretischer Hinsicht eine für das Studium des Isomorphismus sehr interessante Reihe. Wenn man nämlich die beiden rhombischen Nitrate in Bezug auf ihr Axenverhältnis vergleicht, wird man kein Bedenken tragen, beide für ausgezeichnet isomorph zu erklären, um so mehr, als Kalium und Ammonium sich fast ausnahmslos gut isomorph in ihren Salzen vertreten.

Es findet aber höchstwahrscheinlich keine direkte Isomorphie zwischen beiden statt. Vergleicht man die Krystalle der beiden reinen Nitrate mit einander,[1]) so ergiebt sich, dass die Kalisalpeterkrystalle vertikal-säulenförmig ausgebildet sind, mit einem gewöhnlich stark entwickelten Brachypinakoid, während die Ammoniumnitratkrystalle horizontal säulenförmig nach der Brachyaxe entwickelt sind und kein stark entwickeltes Pinakoid besitzen, jedoch hauptsächlich aus einem horizontalen Prisma (Brachydoma) bestehen. In Übereinstimmung hiermit ist auch das optische Verhalten. Obwohl beide Arten von Krystallen im parallel-polarisierten Lichte gerade auslöschen, zeigt sich im konvergent-polarisierten Lichte bei den KNO_3-Krystallen, die fast immer auf $\infty\breve{P}\infty$ liegen, während die stumpfe Mittellinie senkrecht auf dieser Fläche steht, ein verwaschenes jedoch immer genügend deutliches Kreuz, das sich bei Drehung des Objektes in den Hyperbeln öffnet. Bei den immer auf einer Domafläche liegenden $(NH_4)NO_3$-Säulen kann dagegen nur ein Teil der Interferenzfigur als schwarzer Balken zum Vorschein kommen.

Mustert man die in den verschieden zusammengesetzten Lösungen des Kalium- und Ammoniumnitrats entstandenen Krystalle, so kann man deutlich zwei Typen von Mischkrystallen unterscheiden, die auf obige zwei Formen zurückzubringen sind, also kalireiche rektanguläre Tafeln, das ganze Interferenzkreuz zeigend, und kaliarme dünne Nadeln, die nur den schwarzen Balken zeigen. So viel ich sehen konnte, sind Übergänge zwischen beiden nicht vorhanden. Leider sind die Krystalle zu klein und zu zerfliesslich, um sie chemisch und physikalisch zu untersuchen.

Obige krystallographische und optische Untersuchung der Mischkrystalle lässt es immerhin als sehr wahrscheinlich annehmen, dass man bei dem Kalium- und Ammoniumnitrat nicht eine direkte isomorphe Mischung

[1]) Rammelsberg, Handbuch der krystallographischen Chemie **1**, 345, Fig. 78; 347, Fig. 79. 1881.

antrifft, sondern dass sich eine isodimorphe Reihe mit zweierlei Art von Mischkrystallen bildet, die zwar beide rhombisch sind, jedoch jede für sich einem ganz anderen Typus angehören und wahrscheinlich, ebenso wie KNO_3 und $AgNO_3$, ein ganz verschiedenes Axenverhältnis besitzen werden. Das jetzige für $(NH_4)NO_3$ angegebene Axenverhältnis (0·5834 : 1 : 0·736) hat man zwar mit dem von KNO_3 (0·591 : 1 : 0·701) übereinstimmend gemacht, indem man in dem ursprünglich von V. Lang[1]) angegebenen Axenverhältnis (0·9657 : 1 : 0·8514) die erste Axe mit $^3/_2$ multipliziert und die beiden Axen a und b vertauscht hat. Nach meiner Meinung ist jedoch eine derartige Analogie nur scheinbar und thut man besser, das Ammoniumnitrat durchaus nicht mit dem Kalisalpeter zu vergleichen, sondern ihm sein ursprüngliches Axenverhältnis zu lassen.[2]) Man muss immer bedenken, dass Ammoniumnitrat in sehr verschiedenen Formen und Krystallsystemen auftreten kann, wie Lehmann zeigte,[3]) dass es also sehr zufällig sein würde, wenn bei gewöhnlichen Umständen (d. h. Krystallisierung aus einer kalten wässerigen Lösung) aus dieser grossen Anzahl Formen gerade diejenigen entstehen, welche mit dem KNO_3 isomorph sein würden.

6) $RbNO_3$, $CsNO_3$, $TlNO_3$.

Die Nitrate der drei seltenen Metalle, Rubidium, Caesium und Thallium, konnte ich wegen Mangel an Zeit nicht eingehend auf ihre Isomorphie sowohl unter sich, als mit den übrigen Nitraten untersuchen. Nur die folgenden Bemerkungen mögen hier Platz finden.

Thallonitrat krystallisiert in rhombischen, vertikalsäulenförmigen Krystallen, welche denjenigen von KNO_3 ganz ähnlich sehen, und auch im Axenverhältnis so sehr damit übereinstimmen, dass man kaum Bedenken zu tragen braucht, beide für isomorph zu erklären.[4])

---

[1]) Sitzungsber. Wien. Akad. **31**, 101.

[2]) Obwohl kein Beweis gegen den Isomorphismus beider Salze, mag noch auf den verschiedenen optischen Charakter der beiden Nitrate aufmerksam gemacht werden. Bei KNO_3 ist die Axe c = Bisectrix und der Axenwinkel sehr klein (8° 40′ in Luft), bei $(NH_4)NO_3$ ist die Axe b = Bisectrix und der Axenwinkel gross (59° 30′). Dem letzteren Salze fehlt also ganz der pseudo-hexagonale Charakter des ersteren.

[3]) Zeitschr. f. Krystallogr. **1**, 106. 1877. Er fand, dass $(NH_4)NO_3$ aus dem Schmelzfluss anfänglich regulär, dann rhomboëdrisch und schliesslich rhombisch krystallisierte. Erst später entstand die zweite rhombische Form der gewöhnlichen Krystalle. Nicht unmöglich wäre es, dass die erste rhombische Form mit der des Kalisalpeters isomorph sei.

[4]) Die optische Orientierung ist allerdings nicht dieselbe, indem die Axenebenen beider Nitrate senkrecht aufeinander stehen. Dies ist nach meiner An-

Caesium- und Rubidiumnitrat sind nach den Messungen von Bunsen[1]) in den Lehrbüchern als hexagonal angegeben und deshalb von Rammelsberg[2]) auf Grund der Winkelanalogie ihrer hexagonalen Pyramide mit dem Rhomboëder von $NaNO_3$ für isomorph mit dem Natronsalpeter erklärt worden. Der Habitus ihrer Krystalle ist jedoch ein ganz anderer, indem sie meistens langsäulenförmig sind und hauptsächlich aus einem hexagonalen Prisma mit Pyramiden bestehen, wodurch sie fast wie Quarzkrystalle aussehen. Untergeordnet kommen ein Deuteroprisma und eine Deuteropyramide und oft ein kleines oP vor.

Viel mehr Ähnlichkeit als mit Natronsalpeter haben die Krystalle von *Rb*- und *Cs*-Nitrat mit denen von Kalisalpeter. Zieht man in Betracht, dass die rhombischen Krystalle von KNO_3 auch einen Prismenwinkel von circa 119° besitzen, während die Kombination von ∞P mit $\infty \breve{P} \infty$ ihnen ein hexagonales Äusseres giebt, wozu sich noch die aus P und $\breve{P}\infty$ bestehende Endigung gesellt, so dass besonders die kürzeren Krystalle oft täuschend rundum ausgebildeten Bergkrystallen ähnlich sehen, so kommt man auf die Vermutung, dass eine derartige Pseudohexagonalität auch bei *Cs*- und *Rb*-Nitrat vorkommen könnte, umsomehr als diese beiden seltenen Alkalimetalle in ihrem chemischen Verhalten dem Kalium viel näher stehen als dem Natrium. Auch das Molekularvolum des $RbNO_3$ stimmt, wie auf S. 597 angegeben, viel mehr mit dem des KNO_3 als mit dem des $NaNO_3$ überein.

Bringt man die Krystalle von einem der beiden seltenen Nitrate unter das Mikroskop, so zeigen diese, welche aus Säulchen mit pyramidaler Endigung bestehen, gerade auslöschen und nur schwache Doppelbrechung besitzen, im konvergent-polarisierten Lichte auf ihrer Längsseite nicht den einfachen Wechsel von Hell und Dunkel bei Drehung des Objektes, wie es hexagonale Prismen verlangen, sondern meistens deutlich ein schwarzes Kreuz, das sich bei Drehung des Objekttisches in zwei Hyperbeln öffnet, wodurch also die Zweiaxigkeit der Krystalle bewiesen ist. Oft bekommt man statt des Kreuzes und der Hyperbeln nur einen schwarzen Balken; in diesem Falle liegen natürlich die Krystalle nicht auf einem Pinakoid, sondern auf einem Prisma, was leicht vorkommt.

sicht jedoch kein hinreichender Grund gegen die Isomorphie beider Salze. Nach Fock (Zeitschr. f. Kryst. 4, 588. 1880) entstehen Mischkrystalle, jedoch gelang es nicht, die ganze Mischungsreihe zu erhalten.

[1]) Pogg. Ann. 113, 337.

[2]) Krystallogr. Chemie 1, 351.

indem sie nicht wie bei KNO_3 vorherrschend nach $\infty\breve{P}\infty$ entwickelt sind, sondern ∞P und $\infty\breve{P}\infty$ im Gleichgewicht zeigen.[1])

Ich glaube deshalb, dass Caesium- und Rubidiumnitrat nicht wie jetzt angegeben hexagonal sind, sondern ebenso wie KNO_3 rhombisch und wahrscheinlich mit diesem Salz und mit $TlNO_3$ isomorph sind, wie sich aus den Prismenwinkeln ergiebt:

$$KNO_3 \quad \infty P = 118^0\,50'$$
$$RbNO_3 \quad \infty P = 120^0$$
$$CsNO_3 \quad \infty P = 120^0$$
$$TlNO_3 \quad \infty P = 125^0\,45'.$$

Wahrscheinlich werden auch die Winkel von *Cs*- und *Rb*-Nitrat bei genauen Messungen geringe Abweichungen von 120° zeigen.

Der pseudohexagonale Charakter von KNO_3 zeigt sich nicht bloss in dem äusseren Habitus und dem Prismenwinkel, sondern auch in dem kleinen Winkel der optischen Axen (8° in Luft), während die Vertikalaxe Bisectrix ist. Die ganze Krystallstruktur braucht sozusagen nur eine geringe Änderung zu erfahren, um in die hexagonale überzugehen. In Übereinstimmung hiermit zeigt sich die Interferenzfigur auf $\infty\breve{P}\infty$ ziemlich verwaschen; das Kreuz ist sehr breit, obwohl es immer sich deutlich in zwei Hyperbeln öffnet.

Bei *Rb*- und *Cs*-Nitrat ist die Annäherung an das hexagonale System wahrscheinlich noch grösser: die Abweichung des Prismenwinkels von 120° wird wahrscheinlich fast innerhalb der Beobachtungsfehler fallen (z. B. nur einige Minuten betragen) und der optische Axenwinkel wird noch kleiner sein als beim Salpeter. Wirklich ist auch die Interferenzfigur auf $\infty\breve{P}\infty$ weniger scharf als bei KNO_3, obwohl sich noch deutlich die Hyperbeln zeigen.

Die von mir vermutete Isomorphie der Nitrate von *K*, *Rb*, *Cs* und *Tl* schlage ich jedoch nur unter Reserve vor; der eigentliche Beweis, dass strenge Isomorphie stattfindet, kann nur durch die physikalische Untersuchung der Mischkrystalle geliefert werden. Einen derartigen Beweis ganz streng zu liefern, ist jedoch nicht so leicht wie man denkt; die Krystalle sind zu klein in reinem Zustande zu erhalten, als dass an eine Ana-

[1]) An dieser Stelle will ich noch erwähnen, dass an Bunsen bei *Rb*- und *Cs*-Nitrat zwei verschiedene Arten von Krystallen aufgefallen sind, nämlich lange Nadeln und kurze Prismen. Ich halte beide Arten von Krystallen einfach für zwei verschiedene Ausbildungsweisen, weil auch bei Kalisalpeter derartige lang- und kurzsäulenförmige Krystalle auftreten. Die kleineren sind, ebenso wie die langen, optisch-zweiaxig.

lyse derselben gedacht werden könnte. Auch bei dem Zusammenkrystallisieren zweier Nitrate in verschiedenen Verhältnissen erhält man nicht immer unzweideutige Resultate. Nur in dem Falle, wo die Mischkrystalle, z. B. von *K*- und *Cs*-Nitrat, erstens unter sich keine auffallenden Differenzen aufweisen und den Krystallen der beiden reinen Endglieder ganz ähnlich sehen, weiter in der Mischungsreihe keine auffallende Lücke existiert, kann man ziemlich sicher ohne chemische Analyse auf einen direkten Isomorphismus schliessen. Das Fehlen oder Vorhandensein der Lücke zeigt sich leicht, wenn man von den verschiedenen einschlussfreien Mischkrystallen (respektive Fragmenten) das spezifische Gewicht mittelst Schwebung in Jodmethylen bestimmt. Wenn alle Zahlen zwischen den beiden Extremen der spezifischen Gewichte vorhanden sind, kann man auf Isomorphie schliessen, indem eine isodimorphe Reihe ohne Lücke wohl kaum existieren wird. — Tritt aber eine Lücke auf, so bleibt die Thatsache oft noch unentschieden, da diese sowohl in einer isomorphen Reihe (z. B. der von KH_2PO_4 und $(NH_4)H_2PO_4$) als in einer isodimorphen Reihe auftreten kann; nur im Fall sich zwei ganz verschiedene Arten von Krystallen zeigen, kann man auf Isodimorphie, bei ganz ähnlichen Krystallen auf Isomorphie schliessen.

Als Endresultat meiner Untersuchungen über den Isomorphismus bei den Nitraten von univalenten Metallen liesse sich folgendes Schema aufstellen.

Zusammensetzung	Rhombisch. Axenverhältnis = 0.59 : 1 : 0.70	Rhombisch. Axenverhältnis = 0.96 : 1 : 0.85	Rhombisch. Axenverhältnis = 0.94 : 1 : 1.37	Hexagonal (rhomboëdrisch)
KNO_3	**stabil**	**labil**	**labil**	**labil**
$RbNO_3$	**stabil**	(labil)	(labil)	(labil)
$CsNO_3$	**stabil**	(labil)	(labil)	(labil)
$TlNO_3$	**stabil**	(labil)	(labil)	(labil)
$(NH_4)NO_3$	**labil**	**stabil**	**labil**	**labil**
$AgNO_3$	**labil**	**labil**	**stabil**	**labil**
$NaNO_3$	**labil**	**labil**	**labil**	**stabil**
$LiNO_3$	(labil)	(labil)	(labil)	**stabil**

Aus der obenstehenden Tabelle sieht man sofort, dass direkter Isomorphismus zwischen den stabilen Modifikationen nur bei den rhombischen *K*-, *Rb*-, *Cs*- und *Tl*-Nitraten und bei den hexagonalen *Na*- und *Li*-Nitraten möglich ist. Die NH_4- und *Ag*-Nitrate stehen isoliert. Labil kann jedes Nitrat wahrscheinlich in jeder der vier Formen auftreten, wie oben angegeben ist. (Wo das Wort „labil" zwischen Klammern steht, sind die

betreffenden Mischkrystalle nicht dargestellt und wird die Existenz der labilen Modifikation deshalb nur vermutet.)

Weiter soll bemerkt werden, dass das jedesmal angegebene Axenverhältnis natürlich nur ungefähr für die verschiedenen unter sich isomorphen Glieder jeder Vertikalreihe gilt; so bezieht sich auch das erste Axenverhältnis nur auf KNO_3, während die drei anderen damit isomorphen Nitrate nur ein „ähnliches", d. h. damit kaum in der ersten Dezimale stimmendes Axenverhältnis besitzen. Auffallend ist bei diesen vier Nitraten die Gleichheit zweier krystallographischen Axen, welche bei *Rb*- und *Cs*-Nitrat fast vollkommen ist, so dass man beide Salze für hexagonal angesehen hat; bei KNO_3 ist die Ähnlichkeit schon geringer (0·6 : 1 : 0·7) und bei $TlNO_3$ wiederum etwas geringer (0·5 : 1 : 0·65). Allen vieren gemeinsam ist jedoch die Pseudohexagonalität, wodurch sie sich stark von den ebenfalls rhombischen NH_4NO_3 und $AgNO_3$ unterscheiden.

Ich muss schliesslich noch ausdrücklich hervorheben, dass die vorige Tabelle mit den darin angegebenen labilen und stabilen Modifikationen nur für die aus wässerigen Lösungen entstandenen Krystalle und Mischkrystalle gilt. Für andere Umstände wird die Tabelle ganz anders aussehen, es werden viele Modifikationen als stabil auftreten, die oben als labil angegeben sind. So sind KNO_3, $(NH_4)NO_3$ und $AgNO_3$ bei Temperaturen nahe beim Schmelzpunkt rhomboëdrisch[1]) und dies ist also für hohe Temperaturen ihre stabile Form. Auch die Anzahl der überhaupt möglichen Formen ist wahrscheinlich eine grössere als die vier oben angegebenen, so ist z. B. das reguläre $(NH_4)NO_3$, das nach Lehmann zuerst aus dem geschmolzenen Salze krystallisiert, nicht in der Tabelle aufgenommen. Ebensowenig das von Frankenheim angegebene (S. 617) und vielleicht damit isomorphe reguläre $LiNO_3$. Wahrscheinlich giebt es ebensogut reguläre Modifikationen aller Nitrate der Tabelle, entweder für sich allein existierbar oder als reguläre Mischkrystalle mit $(NH_4)NO_3$ aus dem Schmelzfluss krystallisierbar.

Weiter will ich ganz dahingestellt lassen, ob die von Lehmann nachgewiesenen, aus dem geschmolzenen $AgNO_3$ und $(NH_4)NO_3$ entstehenden rhomboëdrischen Modifikationen wirklich mit den in den rhomboëdrischen Mischkrystallen dieser Nitrate (mit $NaNO_3$) existierenden labilen Modifikationen identisch sind. Wahrscheinlich ist es zwar; der Beweis wird jedoch schwer zu bringen sein.

Jedenfalls zeigt sich aus Obigem, wie kompliziert die Isomorphieverhältnisse bei den Nitraten der univalenten Metalle sind, weil statt der bisher angenommenen Dimorphie wenigstens eine Pentamorphie auftritt.

[1]) Wie Frankenheim, Lehmann und Mallard nachwiesen.

Am Schluss meiner Arbeit möchte ich die Hoffnung aussprechen, dass meine Untersuchungen einigermassen dazu beitragen mögen, zu zeigen, wie das bis jetzt herrschende Verfahren zur Konstatierung des Isomorphismus, wobei nur auf die Formähnlichkeit der reinen Salze geachtet wird und diese, wo sie nicht besteht, künstlich herbeigeführt wird, nicht zu richtigen und fruchtbaren Resultaten führen kann. Das Beispiel vom sogenannten Isomorphismus von KNO_3 mit $AgNO_3$ und $(NH_4)NO_3$ zeigt uns, wie gefährlich dieser Weg ist: Weil die drei Nitrate chemisch analog sind, will man sie um jeden Preis auch zur Formanalogie bringen und zwingt deshalb die Krystallformen zu einer in Wirklichkeit durchaus nicht existierenden Ähnlichkeit.

Man sollte aber niemals vergessen, dass die Zahl der Modifikationen, worin ein Salz auftreten kann, wahrscheinlich sehr gross ist, dass fortwährend durch neue Darstellungsweisen (Krystallisation aus übersättigten Lösungen, aus Schmelzflüssen, durch Sublimation etc.) oder durch den Nachweis in Mischkrystallen neue Modifikationen entdeckt werden. Die Eigenschaft der Polymorphie ist keineswegs auf einige wenige Körper beschränkt, z. B. wie Calcit und Aragonit, rhombischer und monokliner Schwefel etc., die bis jetzt nur als Kuriosa in den chemischen Lehrbüchern angeführt werden, sondern sie ist fast ausnahmslos Regel für alle festen chemischen Körper. Das Ammoniumnitrat mit seinen fünf Formen (eine reguläre, eine hexagonale und drei rhombische) kann dafür als Typus dienen; ähnliches wird mehr oder weniger bei allen Körpern vorkommen.

Unter diesen vielen Formen wird es jedenfalls verschiedene geben, die unter sich isomorph sind; nur muss man sich hüten, diese Isomorphie immer unter den Modifikationen, die unter gleichen Umständen gebildet sind, zu suchen; so ist z. B. der aus wässeriger Lösung krystallisierte KNO_3 nicht isomorph mit dem auf gleichem Wege entstandenen $(NH_4)NO_3$, sondern vielleicht mit seiner in der Wärme (zwischen 36° und 87°) auftretenden rhombischen Modifikation.

Nach meinem Dafürhalten giebt es daher zwischen den chemischen Verbindungen nur wenige direkt isomorphe, aber dagegen sehr viele isodimorphe Reihen, und das Studium der Isodimorphie wird wahrscheinlich künftig einen besonderen Zweig der physikalischen Chemie bilden müssen.[1]) Auch hier wird es Gesetze geben, sowohl was die chemische Analogie der

[1]) Als eine für die chemische Praxis wichtige Folge des so allgemeinen Vorkommens isodimorpher Reihen ist noch hervorzuheben, dass man oft im Irrtum ist, wenn man meint, zwei Salze, die in verschiedenen Krystallsystemen auftreten, durch wiederholtes Umkrystallisieren rein darstellen zu können, selbst wenn die beiden Salze in Bezug auf Löslichkeit stark abweichen. Gewöhnlich bleibt ein geringer Teil

beiden Komponenten, als was die Übereinstimmung in ihren Krystallformen und anderen physikalischen Eigenschaften betrifft.

Mit der oft grossen Anzahl der verschiedenen Modifikationen einer chemischen Verbindung steht aber auch im Einklang, dass es — da wir nur sechs Krystallsysteme besitzen — verschiedene Modifikationen geben muss, die in einem Krystallsystem auftreten (wie z. B. die drei rhombischen Formen der Alkalinitrate), und sich nur durch verschiedene Axenverhältnisse und verschiedene physikalische Eigenschaften unterscheiden lassen. Bei den bis jetzt existierenden Methoden zum Nachweis des Isomorphismus, wobei man nur die Formen der reinen Körper und nicht ihre Mischkrystalle untersucht, kann man nur den Isodimorphismus bei Körpern von verschiedenen Krystallsystemen entdecken, wie bei KNO_3 und $NaNO_3$, man übersieht aber den Isodimorphismus bei Körpern von gleichen Krystallsystemen, wie bei KNO_3 und $AgNO_3$.

Das forcierte in Einklang bringen zweier Formen durch Umtausch und Multiplikation der krystallographischen Axen mit Faktoren wie $^2/_3$, $^3/_2$, $^4/_3$ etc. muss nach meiner Meinung jedenfalls verlassen werden. Mallard zeigte schon vor einigen Jahren,[1]) wie gross die Übereinstimmung zwischen allen existierenden Krystallen ist, und wie leicht man zwei willkürlich gewählte Krystallformen, sogar aus verschiedenen Systemen, mit einander zur „Analogie" bringen kann. Nichts leichter also, als zwischen zwei Körpern, die chemisch analog sind, auch immer durch kleine arithmetische Umänderungen eine krystallographische Analogie herbeizuführen. Es wirkt aber diese Methode mehr hemmend auf die Wissenschaft als fördernd, denn der Geist giebt sich zufrieden mit diesem sogenannten „Isomorphismus", wobei Analogie in Form und Zusammensetzung scheinbar evident sind, und wird von der näheren Untersuchung der in Wirklichkeit viel weniger einfachen Verhältnisse abgehalten.

Nach meiner Meinung kann man nur zur wirklichen Einsicht in den oft komplizierten Fällen des Isomorphismus gelangen, wenn man eine möglichst komplette Reihe von Mischkrystallen darstellt und sie chemisch und physikalisch untersucht. Zu der physikalischen Untersuchung ist theoretisch jede physikalische Eigenschaft brauchbar, da sie bei isomorphen

---

des einen Salzes hartnäckig als labile Modifikation den stabilen Krystallen des anderen Salzes beigemischt, und die Verunreinigung rührt also nicht — wie man oft meint — nur von eingeschlossener Mutterlauge her. So wird es kaum möglich sein, das KNO_3 aus einer $NaNO_3$-haltigen Mutterlauge, selbst durch wiederholtes Umkrystallisieren, rein darzustellen; ein geringer Natriumgehalt wird in den Krystallen immer wieder zum Vorschein kommen.

[1]) Bulletin soc. min. 7, 349. 1884.

Körpern kontinuierlich durch die ganze Mischungsreihe auftreten wird; es empfiehlt sich jedoch besonders eine solche Eigenschaft, welche rein additiv auftritt, wie der Brechungsindex, das spezifische Gewicht, das optische Drehungsvermögen. Aus praktischen Gründen ist meistens das spezifische Gewicht die empfehlenswerteste Eigenschaft. In der graphischen Darstellung spricht sich nachher das oft komplizierte Verhältnis deutlich aus. (Z. B. als eine isodimorphe Reihe mit oder ohne Doppelsalzbildung.)

Leider kann man nur verhältnismässig wenig Salzpaare auf so ausführliche Weise untersuchen. Man sollte aber jedenfalls niemals versäumen, die verschiedenen Mischkrystalle darzustellen und sie optisch und mikrochemisch zu prüfen, da man auf diese Weise immer zu Resultaten kommen kann, welche sich nie aus dem einfachen Vergleiche der Krystallformen der reinen Salze ableiten lassen würden.

Beiträge zur Bestimmung von Affinitätskoeffizienten.

Von

M. Conrad und **C. Brückner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.

Über die Geschwindigkeit der Ätherbildung.

Dritte Abhandlung.

A. Einwirkung von Kaliumalkylat auf Alkyljodide.

Auf Grund der zuerst von Arrhenius[1]) konstatierten engen Beziehungen zwischen Reaktionsfähigkeit und elektrischer Leitfähigkeit hat Ostwald[2]) für eine grosse Anzahl von Säuren die Dissociations- resp. Affinitätskonstanten ermittelt. Die aus der Leitfähigkeit sich ergebende Werte zeigten, soweit bisher Untersuchungen angestellt worden sind, genügende Übereinstimmung mit den auf chemischem Wege gefundenen Affinitätswerten. Es ist demnach bemerkenswert, dass diese bei den Säuren beobachtete Proportionalität zwischen Leit- und Reaktionsfähigkeit bei Kali- und Natronhydrat nicht konstatiert werden konnte. Die Versuche, welche Reicher[3]) und später Ostwald[4]) zur Erforschung des Einflusses der Natur der Basen auf die Geschwindigkeit der Verseifung des Essigsäureäthylesters angestellt hatten, gaben das unerwartete Resultat, dass hierbei Kali- und Natronhydrat gleiches Verhalten zeigen, während in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit dieser Basen durch F. Kohlrausch[5]) und Ostwald[6]) ein Unterschied von etwa 10% konstatiert werden konnte. Obwohl wir die Richtigkeit der von Reicher gefundenen und von Ostwald bestätigten Resultate keineswegs bezweifelten, hielten wir es doch nicht für überflüssig, die Reaktionsgeschwindigkeit noch an einem anderen Ester zu studieren. Zu diesem Zwecke wählten wir den Benzoësäureäthylester, der nach Reicher bedeutend langsamer als der Essigsäureäthylester zersetzt wird.

[1]) Diese Zeitschr. **1,** 631. [2]) Journ. f. prakt. Ch. **30,** 93, 225; **31,** 433; **32,** 300; **33,** 352; **35,** 352. Diese Zeitschr. **2,** 271; **3,** 170, 241, 369. [3]) Ann. Chem. Pharm. **228,** 257. [4]) Journ. für pr. Ch. **35,** 112. [5]) Pogg. Ann. **6,** 40. 1879. [6]) Journ. f. pr. Ch. **33,** 355.

Wir verdünnten 30 ccm einer normalen alkoholischen Lösung von Benzoësäureäthylester mit 140 ccm $99^1/_2$ prozentigem Alkohol und dann weiterhin mit Wasser, bis das Volum 270 ccm betrug. Darauf setzten wir bei dem einen Versuche 30 ccm normale Kaliumäthylatlösung,*) bei dem anderen Versuche ebenso 30 ccm normale Natriumäthylatlösung*) zu und brachten von dem gut durchgeschüttelten Gemenge je 50 ccm in eine Flasche. Die Temperatur während der ganzen Versuchsreihe war genau 20°. Die weiteren Operationen wurden ebenso ausgeführt, wie wir sie in unserer ersten Abhandlung über die Geschwindigkeit der Ätherbildung beschrieben haben, d. h. es wurde nach Verlauf von etwa 15 Minuten von dem Moment an, in welchem die gut verstopften Flaschen in Wasser gesetzt wurden, ein Glas heraus genommen und sein Inhalt sorgfältig in ein Becherglas gespült, in welchem sich 50 ccm $\frac{n}{10}$-Salzsäure befanden. Durch Titration mit $\frac{n}{10}$-Natronlauge wurde der Anfangszustand ermittelt. Innerhalb bestimmter Zeiträume wurde dann in ebenderselben Weise der Fortgang der Verseifung bestimmt.

In den verschiedenen Tabellen wird 1 ccm $\frac{n}{5}$-Salzsäure als Masseinheit für die aktive Menge der Basen angenommen. A im Moment der Mischung ist demnach $= 25$. A' ist der ermittelte Anfangszustand und x ist die zur Verseifung verbrauchte Base.

Versuch.

30 ccm einfach normales Natriumäthylat
30 ccm einfach normaler Benzoësäureäthylester
240 ccm (140 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser)
Summa 300 ccm, davon je 50 ccm pipettiert.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{5}{\vartheta'} \cdot \frac{A}{A'} \cdot \frac{x'}{A' - x'}$
0	23·05	—	—
40	19·36	3·69	0·02584
60	17·88	5·17	0·02623
80	16·71	6·34	0·02572

Mittel: 0·02593

*) Anm. Wir wollen bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, dass man Normalalkalilösungen am bequemsten mit metallischem Natrium resp. Kalium herstellen kann. Zu diesem Zwecke wird vollständig blankes und durch Pressen zwischen Papier vom Petroleum möglichst befreites Metall genau abgewogen, in Alkohol gelöst und die Lösung mit Alkohol oder Wasser soweit verdünnt, dass sie im Liter genau 23 g oder 2·3 g Natrium resp. 39 g oder 3·9 g

Versuch.

30 ccm einfach normales Kaliumäthylat
30 ccm einfach normaler Benzoësäureäthylester
240 ccm (140 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser)

Summa 300 ccm, davon je 50 ccm pipettiert.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{5}{\vartheta'} \cdot \frac{A}{A'} \cdot \frac{x'}{A'-x'}$
0	22·54	—	—
40	19·05	3·49	0·02539
60	17·67	4·87	0·02547
80	16·43	6·11	0·02578

Mittel: 0·02555

Es scheint also ganz allgemein in Bezug auf die verseifende Wirkung kein merkbarer Unterschied zwischen Kali und Natron zu existieren.

Nach diesen Erfahrungen interessierte uns die Frage, ob nicht bei der Geschwindigkeit der Ätherbildung ein Unterschied zwischen Kalium- und Natriumalkylat besteht.

Nachdem wir in unserer letzten Abhandlung den Nachweis geführt haben, dass die Verhältnisse der Affinitätskoeffizienten der verschiedenen Alkyljodide von der Natur des Natriumalkoholates resp. von dem zur Lösung des Natriums gebrauchten Alkohols beeinflusst werden, wollten wir ferner entscheiden, ob durch Anwendung von Kaliumalkylat statt Natriumalkylat nicht ebenfalls eine Verschiebung der Affinitätsverhältnisse stattfindet. Endlich suchten wir festzustellen, ob die von Herrn W. Hecht auf Grund unserer früheren Versuche berechnete Temperaturfunktion sich auch bei den Kaliumalkylaten bewährte. Nach den Angaben von Lengfeld[1]) existiert bei der Ätherbildung kein wesentlicher Unterschied zwischen Kalium- und Natriumalkylat. Da aber Lengfelds Untersuchungen offenbar zu wenig sorgfältig ausgeführt wurden und daher nicht den für derlei Arbeiten wünschenswerten Grad von Genauigkeit besitzen, liessen wir uns durch dieselben nicht abhalten, selbst eine Reihe von Versuchen anzustellen, die in nachstehenden Tabellen zusammengefasst sind.

Sie behandeln:

Kalium enthält. Wir haben dieses Verfahren oftmals eingeschlagen und dabei stets Lösungen erhalten, die bei Prüfung mit $\frac{n}{10}$-Salzsäure sich als vollständig normal oder $^1/_{10}$-normal erwiesen.

[1]) Am. Chem. Journ. **11**, 51.

I. Einwirkung von Kaliumäthylat auf
1. Methyljodid,
2. Äthyljodid,
3. Propyljodid.

II. Einwirkung von Kaliummethylat auf
4. Methyljodid,
5. Äthyljodid,
6. Propyljodid.

Versuch 41.

Gleiche Volumina { einfach normales Kaliumäthylat / einfach normales Methyljodid.
Temperatur 18°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}\cdot\frac{1}{\vartheta'}\cdot\frac{x'}{A'-x'}$	X
0	19·48	0·00	—	—
25	14·45	5·03	0·01787	30·18
50	11·53	7·95	0·01730	46·38
80	9·30	10·18	0·01752	58·37

Mittel: $k^{(18)} = 0{\cdot}01756$

Versuch 42.

Gleiche Volumina { einfach normales Kaliumäthylat / einfach normales Methyljodid.
Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}\cdot\frac{1}{\vartheta'}\cdot\frac{x'}{A'-x'}$	X
0	20·29	0·00	—	—
10	15·80	4·49	0·03501	25·93
20	12·83	7·46	0·03582	41·74
40	9·37	10·92	0·03589	57·60

Mittel: $k^{(24)} = 0{\cdot}03557$

Einwirkung von Methyljodid auf Kaliumäthylat.
Temperaturgesetz: $x^{(t)} = x^{(0)}\,10^{0.0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $x^{(t)}$	$\frac{x^{(t)}-k^{(t)}}{x^{(t)}}\cdot 100$
18°	0·01756	0·01738	−1·04
24°	0·03557	0·03595	+1·05

Versuch 43.

Gleiche Volumina { einfach normales Kaliumäthylat / zweifach normales Äthyljodid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$= \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	22·27	47·27	—	—
20	18·15	43·15	0·005665	10·18
40	14·95	39·95	0·005756	18·72
80	10·45	35·45	0·005917	32·13

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}005779$

Versuch 44.

Gleiche Volumina { einfach normales Kaliumäthylat / zweifach normales Äthyljodid.

Temperatur 36°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$= \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	17·51	42·51	—	—
10	14·44	39·44	0·01177	18·53
20	12·01	37·01	0·01193	19·27
40	8·46	33·46	0·01200	32·43
60	6·10	31·10	0·01237	42·60

Mittel: $k^{(36)} = 0{\cdot}01202$

Einwirkung von Äthyljodid auf Kaliumäthylat.

Temperaturgesetz: $\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(0)}\, 10^{0{\cdot}0526\, t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
30°	0·005779	0·005795	+ 0·28
36°	0·01202	0·01199	− 0·16

Versuch 45.

Gleiche Volumina { einfach normales Kaliumäthylat / zweifach normales Propyljodid.

Temperatur 36°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$= \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	22·10	47·10	—	—
30	17·53	42·53	0·004321	11·46
60	14·20	39·20	0·004313	20·55

Mittel: $k^{(36)} = 0{\cdot}004317$

Versuch 46.

Gleiche Volumina { einfach normales Kaliummethylat / einfach normales Methyljodid.

Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}\cdot\frac{1}{\vartheta'}\cdot\frac{x'}{A'-x'}$	X
0	22·37	0·00	—	—
30	18·17	4·20	0·008614	20·54
60	15·35	7·02	0·008515	33·81
90	13·25	9·12	0·008547	43·48

Mittel: $k^{(24)} = 0{\cdot}008559$

$\vartheta^{(24)} = 116{\cdot}8$ Minuten.

Versuch 47.

Gleiche Volumina { einfach normales Kaliummethylat / zweifach normales Äthyljodid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	24·00	49·00	—	—
40	19·65	44·65	0·002671	9·65
80	16·40	41·40	0·002653	17·51
140	12·75	37·75	0·002655	27·10

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}002660$

$\vartheta^{(30)} = 376$ Minuten.

Versuch 48.

Gleiche Volumina { einfach normales Kaliummethylat / zweifach normales Äthyljodid.

Temperatur 36°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	20·65	45·65	—	—
15	17·75	42·75	0·005710	7·89
60	11·78	36·78	0·005752	25·66
120	7·30	32·30	0·005782	40·95

Mittel: $k^{(36)} = 0{\cdot}005748$

$\vartheta^{(36)} = 174$ Minuten.

Einwirkung von Äthyljodid auf Kaliummethylat.
Temperaturgesetz $\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(0)} 10^{0.0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
30°	0·002660	0·002719	+ 2·17
36°	0·005748	0·005625	— 2·17

Versuch 49.

Gleiche Volumina { einfach normales Kaliummethylat / dreifach normales Propyljodid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{1}{2\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$	X
0	23·86	73·86	—	—
60	19·77	69·77	0·001094	6·16
90	18·12	68·12	0·001080	8·86
120	16·60	66·60	0·001081	11·48

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}001085$
$\vartheta^{(30)} = 921{\cdot}7$ Minuten.

Aus der Gesamtheit der obigen Messungen ergiebt sich, dass unter sonst gleichen Bedingungen die Umsetzung der Alkyljodide mit Kaliumalkylat sich durchaus rascher vollzieht, als mit Natriumalkylat. Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionsverlauf und ebenso das Verhältnis der Affinitätskoeffizienten der verschiedenen Alkylgruppen ist bei Kaliumäthylat und Kaliummethylat genau so, wie bei den entsprechenden Natriumverbindungen.

Setzen wir zur Bestimmung des Verhältnisses der Kaliumalkylate zu den Natriumalkylaten den Affinitätskoeffizienten des Kaliumäthylates resp. des Kaliummethylates = 100, so erhalten wir folgende Zahlen:

	Äthylat		Methylat	
	Kalium	Natrium	Kalium	Natrium
CH_3J	100	87·2	100	88·8
C_2H_5J	100	88·4	100	88·8
C_3H_7J	100	86·0	100	88·8

Da diese Resultate mit denen Lengfelds nicht übereinstimmen, so liegt die Vermutung nahe, dass Kalium- und Natriumalkylate sich gegen die Alkylbromide gleichmässig verhalten könnten, oder aber dass die Konzentrationsverhältnisse von entscheidendem Einflusse seien. Wir werden aber in einer späteren Abhandlung zeigen, dass auch unter anderen Bedingungen das Verhältnis von Kaliumäthylat zu Natriumäthylat u. s. w. dem oben angegebenen ungefähr entspricht.

B. Einwirkung von Allyljodid und Benzyljodid auf Natriumäthylat.

Bisher haben wir zur Bestimmung relativer Affinitätskoeffizienten nur gesättigte Alkylgruppen in den Bereich unserer Untersuchungen gezogen. Es war interessant, auch die Affinitätsgrössen eines ungesättigten und eines phenylisierten Alkyls zu ermitteln. Zu diesem Zwecke liessen wir das leicht zugängliche Allyljodid bei 0°, 18° und 24° auf Natriumäthylat einwirken. Hierbei fanden wir, dass die früher aufgestellte Temperaturfunktion nur zwischen 0° bis 18° gültig ist. Bei 24° findet sich bereits eine Abweichung um 10%.

Versuch 50.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / einfach normales Allyljodid.

Temperatur 0°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A'-x'}$
0	20·20	0·00	—
80	17·25	2·95	0·002645
220	13·77	6·43	0·002627
360	11·55	8·65	0·002574

Mittel: $k^{(0)} = 0{\cdot}002615$

$\vartheta^{(0)} = 382{\cdot}4$ Minuten.

Versuch 51.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / einfach normales Allyljodid.

Temperatur 18°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A'-x'}$
0	19·55	0·00	—
15	15·53	4·02	0·02206
30	12·77	6·78	0·02262
50	10·53	9·20	0·02273

Mittel: $k^{(18)} = 0{\cdot}02247$

$\vartheta^{(18)} = 44{\cdot}5$ Minuten.

Versuch 52.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / einfach normales Allyljodid.

Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A' - x'}$
0	17·00	0·00	—
10	13·20	3·80	0·04267
20	10·82	6·18	0·04234
30	9·15	7·85	0·04239

Mittel: $k^{(24)} = 0{\cdot}04247$

$\vartheta^{(24)} = 23{\cdot}5$ Minuten.

Versuch 53.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / einfach normales Allyljodid.

Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A' - x'}$
0	19·35	0·00	—
7	15·77	3·58	0·04245
15	13·03	6·32	0·04233

Mittel: $k^{(24)} = 0{\cdot}04239$

$\vartheta^{(24)} = 23{\cdot}5$ Minuten.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

Temperaturgesetz $\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(0)} \cdot 10^{0.0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
0°	0·002615	0·002578	−1·44
18°	0·02247	0·02280	+1·44
24°	0·04239[1]	0·04715	+10·0

Demnach verhalten sich die für Allyljodid bei 0° und 18° ermittelten Werte zu denen des um zwei Wasserstoff reicheren Propyljodids wie 100 : 1·84; ferner zu denen des Methyljodids wie 100 : 66·5.

[1] Nicht in Berechnung gezogen.

Das Benzyljodid, dargestellt aus Jodkalium und Benzylchlorid, liessen wir nur bei 0° auf Natriumäthylat einwirken. Wir stellten diesen Versuch namentlich auch deswegen an, um späterhin das Benzyljodid mit dem entsprechenden Bromid und Chlorid vergleichen zu können.

Versuch 54.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / einfach normales Benzyljodid.

Temperatur 0°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A'-x'}$
0	23·73	0·00	—
40	20·25	3·48	0·004586
80	17·80	5·93	0·004445
120	15·95	7·78	0·004338

Mittel: $k^{(0)} = 0{\cdot}004456$

$\vartheta^{(0)} = 224{\cdot}3$ Minuten.

Wie aus diesem Versuche hervorgeht, ist die Geschwindigkeit der Ätherbildung bei dem Benzyljodid eine um 2·6mal raschere als bei dem Methyljodid.

C. Einwirkung von Alkylbromiden auf Metallalkylate.

In dem ersten Teile dieser Abhandlung haben wir hervorgehoben, dass bei den Hydroxylverbindungen des Kaliums und Natriums eine Proportionalität zwischen Reaktionsfähigkeit und elektrischem Leitungsvermögen nicht existiert, dass dagegen das Verhältnis der Leitfähigkeit dieser Basen den Beziehungen der von uns bei der Ätherbildung ermittelten Affinitätskoeffizienten von Kalium- und Natriumäthylat resp. Methylat entspricht.

Während nun bei den Hydroxyden der Alkalimetalle, wenn auch nicht auf chemischen, so doch auf elektrolytischem Wege ein Unterschied konstatiert werden kann, sind nach Ostwald die Wasserstoffverbindungen der halogenen Elemente gleichstarke Säuren, indem sie dasselbe Leitungsvermögen besitzen und bei der Verseifung der verschiedenen Ester, sowie bei der Zersetzung des Rohrzuckers und des Acetamids den nämlichen Einfluss ausüben. Im Gegensatz zu dem Verhalten der verschiedenen Halogenwasserstoffsäuren steht die ungleiche Reaktionsfähigkeit der Alkylhaloide. Es ist allgemein bekannt, dass gegenüber gleichen organischen

Resten die Haftenergie des Chlors die grösste, die des Jods die geringste ist.[1]) Dies kann in zahllosen Fällen bei der Einwirkung der Halogenverbindungen irgend eines bestimmten Alkyls auf Silbersalze organischer Säuren, auf Natriumacetessigester und Natriummalonsäureester, auf die verschiedensten Amine u. s. w. konstatiert werden. Trotz der vielen Erfahrungen in dieser Richtung fehlt aber bisher jeder Anhaltspunkt zur Bestimmung der relativen Grösse der Verwandtschaft halogener Elemente zu den Alkylen. Nachdem wir bewiesen haben, dass die durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Natrium- und Kaliumalkylate sich vollziehende Ätherbildung, dadurch, dass sie einerseits dem Guldberg-Waageschen Gesetz entspricht und andererseits einem einfachen empirisch ermittelten Temperaturgesetz folgt, als ein sehr glatter, von Nebenreaktionen und Störungen nicht beeinflusster Vorgang aufzufassen ist, so durften wir hoffen, nach dieser Methode die relativen Affinitätskonstanten der halogenen Elemente ebenso bestimmen zu können, wie die der Alkylgruppen. — Zu diesem Behufe prüften wir zunächst das Verhalten der Alkylbromide zu den verschiedenen Metallalkylaten.

In dieser Abhandlung finden sich folgende Untersuchungen:

I. Einwirkung von Methylbromid auf
- a) Natriumäthylat,
- b) Kaliumäthylat,
- c) Natriummethylat.

II. Einwirkung von Äthylbromid auf
- a) Natriumäthylat,
- b) Kaliumäthylat,
- c) Natriummethylat.

III. Einwirkung von Propylbromid auf
- a) Natriumäthylat,
- b) Kaliumäthylat,
- c) Natriummethylat.

IV. Einwirkung von Allylbromid auf
- a) Natriumäthylat,
- b) Kaliumäthylat.

V. Einwirkung von Benzylbromid auf Natriumäthylat.

I. Einwirkung von Methylbromid auf Metallalkylate.

Das für die folgenden Versuche benutzte Methylbromid wurde in eingeschmolzenen Röhren von C. A. F. Kahlbaum bezogen und direkt in

[1]) Wislicenus, Ann. 212, 246.

99·5prozentigen Alkohol eingeleitet, bis die Lösung einfach normal war, d. h. 100 ccm Alkohol 9·5 g Methylbromid gelöst enthielten.

Versuch 55.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / einfach normales Methylbromid.

Temperatur 18°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A'-x'}$
0	20·00	0·00	—
20	15·95	4·05	0·01587
60	11·35	8·65	0·01587

Mittel: $k^{(18)} = 0{\cdot}01587$

$\vartheta^{(18)} = 63$ Minuten.

Versuch 56.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / einfach normales Methylbromid.

Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A'-x'}$
0	19·13	0·00	—
20	12·77	6·36	0·03255
30	10·90	8·23	0·03289

Mittel: $k^{(24)} = 0{\cdot}03272$

$\vartheta^{(24)} = 30{\cdot}6$ Minuten.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

Temperaturgesetz: $\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(0)} \cdot 10^{0.0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
18°	0·01587	0·01585	−0·13
14°	0·03272	0·03277	+0·15

Versuch 57.

Gleiche Volumina { einfach normales Kaliumäthylat / einfach normales Methylbromid.

Temperatur 18°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}\cdot\frac{1}{\vartheta'}\cdot\frac{x'}{A'-x'}$
0	20·98	0·00	—
20	15·60	5·38	0·02064
40	12·47	8·51	0·02032
0	21·02	—	—
20	15·62	5·40	0·02056
30	13·82	7·20	0·02065
40	12·40	8·62	0·02067

Mittel: $k^{(18)} = 0{\cdot}02057$

$\vartheta^{(18)} = 48{\cdot}6$ Minuten.

Versuch 58.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriummethylat / einfach normales Methylbromid.

Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}\cdot\frac{1}{\vartheta'}\cdot\frac{x'}{A'-x'}$
0	22·89	0·00	—
30	18·65	4·24	0·007931
50	16·55	6·34	0·008017
70	14·90	7·99	0·008017

Mittel: $k^{(24)} = 0{\cdot}007988$

$\vartheta^{(24)} = 125{\cdot}2$ Minuten.

II. Einwirkung von Äthylbromid auf Metallalkylate.

Das Äthylbromid stellten wir uns durch Einwirkung von Brom und Phosphor auf 99·5prozentigen Äthylalkohol dar. Der Siedepunkt des Präparates lag zwischen 38° bis 39°.

Versuch 59.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / dreifach normales Äthylbromid.

Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{2\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	23·75	73·75	—
50	19·55	69·55	0·001359
100	16·35	66·35	0·001338
150	13·75	63·75	0·001336

Mittel: $k^{(24)} = 0{\cdot}001344$

$\vartheta^{(24)} = 774$ Minuten.

Versuch 60.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / dreifach normales Äthylbromid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{2\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	22·07	72·07	—
25	18·20	68·20	0·002749
50	15·22	65·22	0·002717
80	12·45	62·45	0·002681

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}002716$

$\vartheta^{(30)} = 368$ Minuten.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

Temperaturgesetz: $x^{(t)} = x^{(0)} . 10^{0{\cdot}0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $x^{(t)}$	$\frac{x^{(t)} - k^{(t)}}{x^{(t)}} \cdot 100$
24°	0·001344	0·001329	— 1·13
30°	0·002716	0·002749	+ 1·16

Versuch 61.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriummethylat / zweifach normales Äthylbromid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	24·13	49·13	—
80	19·37	44·37	0·001474
100	18·50	43·50	0·001439
110	17·90	42·90	0·001482

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}001465$

$\vartheta^{(30)} = 682{\cdot}6$ Minuten.

Versuch 62.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriummethylat / zweifach normales Äthylbromid.
Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$= \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	24·04	49·04	—
80	19·25	44·25	0·001491
100	18·44	43·44	0·001437
120	17·50	42·50	0·001453

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}001460$
$\vartheta^{(30)} = 684{\cdot}9$ Minuten.

Versuch 63.

Gleiche Volumina { einfach normales Kaliumäthylat / dreifach normales Äthylbromid.
Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$= \frac{1}{2\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	21·60	71·60	—
30	16·43	66·43	0·003315
40	15·00	65·00	0·003350
60	12·67	62·67	0·003337

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}003334$
$\vartheta^{(30)} = 300$ Minuten.

III. Einwirkung von Propylbromid auf Metallalkylate.

Versuch 64.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / dreifach normales Propylbromid.
Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$= \frac{1}{2\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	24·27	74·27	—
60	20·97	70·97	0·0008404
80	19·92	69·92	0·0008578
100	19·07	69·07	0·0008428

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}0008470$
$\vartheta^{(30)} = 1189$ Minuten.

Versuch 65.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / dreifach normales Propylbromid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B-x'$	$k = \frac{1}{2\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	24·02	74·02	—
90	19·26	69·26	0·0008570
110	18·45	68·45	0·0008435

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}0008502$

$\vartheta^{(30)} = 1175$ Minuten.

Versuch 66.

Gleiche Volumina { einfach normales Kaliumäthylat / zweifach normales Propylbromid.

Temperatur 36°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B-x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	23·00	48·00	—
40	19·70	44·70	0·002089
80	16·95	41·95	0·002130
160	12·90	37·90	0·002137

Mittel: $k^{(36)} = 0{\cdot}002119$

$\vartheta^{(36)} = 472$ Minuten.

Versuch 67.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriummethylat / dreifach normales Propylbromid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{2\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	24·33	74·33	—
120	20·25	70·25	0·0005296
140	19·67	69·67	0·0005278
160	18·98	68·98	0·0005417

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}0005330$

$\vartheta^{(30)} = 1876$ Minuten.

IV. Einwirkung von Allylbromid auf Metallalkylate.

Bei dem Allylbromid bemerkten wir dieselbe Unregelmässigkeit wie bei dem Allyljodid, dass nämlich das früher aufgestellte Temperaturgesetz nur bis 18° gültig ist, bei 24° dagegen schon eine Abweichung von 10·4

Prozent sich bemerkbar macht. In einer späteren Abhandlung über die Erweiterung des Temperaturgesetzes werden diese scheinbar abnormen Verhältnisse näher erörtert werden.

Versuch 68.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / zweifach normales Allylbromid.

Temperatur 0°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	24·02	49·02	—
120	17·71	42·71	0·001391
165	16·02	41·02	0·001374
285	12·42	37·42	0·001367
345	11·11	36·11	0·001349
473	8·74	33·74	0·001348

Mittel: $k^{(0)} = 0{\cdot}001365$

$\vartheta^{(0)} = 732{\cdot}6$ Minuten.

Versuch 69.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / einfach normales Allylbromid.

Temperatur 18°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	19·95	0·00	—
20	16·70	3·25	0·01220
40	14·32	5·63	0·01232
80	11·30	8·65	0·01199

Mittel: $k^{(18)} = 0{\cdot}01217$

$\vartheta^{(18)} = 82{\cdot}2$ Minuten.

Versuch 70.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / einfach normales Allylbromid.

Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}\cdot\frac{1}{\vartheta'}\cdot\frac{x'}{A'-x'}$
0	18·22	0·00	—
20	13·65	4·57	0·02296
40	11·15	7·07	0·02174
60	9·30	8·92	0·02193

Mittel: $k^{(24)} = 0{\cdot}02221$

$\vartheta^{(24)} = 45$ Minuten.

Versuch 71.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / einfach normales Allylbromid.
Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A' - x'}$
0	21·50	0·00	—
13	17·18	4·32	0·02268
20	15·48	6·02	0·02279
40	12·08	9·42	0·02285

Mittel: $k^{(24)} = 0{\cdot}02277$
$\vartheta^{(24)} = 44$ Minuten.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.
Temperaturgesetz: $x^{(t)} = x^{(0)} \cdot 10^{0.0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $x^{(t)}$	$\frac{x^{(t)} - k^{(t)}}{x^{(t)}} \cdot 100$
0°	0·001365	0·001370	+ 0·37
18°	0·01217	0·01213	— 0·37
24°	0·02249 [1])	0·02509	+ 10·4

Versuch 72.

Gleiche Volumina { einfach normales Kaliumäthylat / einfach normales Allylbromid.
Temperatur 18°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A' - x'}$
0	21·10	0·00	—
20	16·82	4·28	0·01507
40	14·00	7·10	0·01502
60	12·02	9·08	0·01491

Mittel: $k^{(18)} = 0{\cdot}01500$
$\vartheta^{(18)} = 66{\cdot}7$ Minuten.

V. Einwirkung von Benzylbromid auf Natriumäthylat.

Das Benzylbromid wurde durch Einleiten von Bromwasserstoff in Benzylalkohol dargestellt; dasselbe siedete bei 200°.

[1]) Nicht in Berechnung gezogen.

Versuch 73.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / einfach normales Benzylbromid.

Temperatur 12°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A'-x'}$
0	18·14	0·00	—
35	14·02	4·12	0·01157
60	12·10	6·04	0·01146

Mittel: $k^{(12)} = 0{\cdot}01152$

$\vartheta^{(12)} = 86{\cdot}8$ Minuten.

Bei der vergleichenden Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten zeigen sich verschiedene Regelmässigkeiten und gesetzmässige Beziehungen. Zunächst ist zu konstatieren, dass die für die Alkyljodide ermittelte Temperaturfunktion auch bei den Alkylbromiden sich bewährt, mit Ausnahme des Allylbromids, welches bei einer Temperatur von 24° genau dieselbe Abweichung zeigt wie das Allyljodid. Ferner haben die bei der Umsetzung entstehenden Produkte (die betreffenden Äther und Bromkalium wie Bromnatrium, gleichgültig, ob letztere in Lösung sich befinden oder sich während der Reaktion ausscheiden) innerhalb einer Versuchsreihe keinen nachweisbaren Einfluss auf den Verlauf der Reaktion. Die Geschwindigkeit der Ätherbildung richtet sich bei einer Änderung der aktiven Mengen der Alkylbromide einfach nach dem Guldberg-Waageschen Gesetze (vergl. Versuche 66 und 67).

Setzen wir zur Bestimmung der Verhältnisse der Alkylgruppen dasjenige des Propyls = 1, so ergeben sich, wenn unsere bei verschiedenen Temperaturen angestellten Versuche durch Anwendung der Temperaturfunktion vergleichbar gemacht worden sind, folgende Werte:

Halogene	Propyl	Äthyl	Methyl	Allyl	Benzyl
		1) Einwirkung auf Natriumäthylat.			
Br	1	3·24	79·90	61·34	120·10
J	1	2·85	36·13	54·34	93·95
		2) Einwirkung auf Kaliumäthylat.			
Br	1	3·25	85·89	62·60	—
J	1	2·78	35·63	—	—
		3) Einwirkung auf Natriummethylat.			
Br	1	2·74	31·00	—	—
J	1	2·51	16·31	—	—
		4) Einwirkung auf Kaliummethylat.			
J	1	2·45	16·41	—	—

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die Verhältnisse der Alkylgruppen sowohl abhängig sind von dem mit ihnen verbundenen Halogen, als auch von der Natur des Alkylates, resp. des zur Verwendung kommenden Alkohols; dass aber mit Ausnahme von Methylbromid die Änderung des Metalles in den betreffenden Alkylaten ohne merkbaren Einfluss ist.

Die Verhältniszahlen zwischen den Bromiden und dem Kalium- und Natriumäthylat ergeben sich aus den oben mitgeteilten Versuchen folgendermassen:

	Kaliumäthylat		Natriumäthylat
CH_3Br	100	:	77·1
C_2H_5Br	100	:	82·5
C_3H_7Br	100	:	82·8
C_5H_5Br	100	:	80·9

Vergleichen wir endlich die Affinitätskoeffizienten der Alkyljodide mit ihren entsprechenden Bromiden und setzen hierbei den Wert der Jodide jedesmal = 1000, so gestaltet sich das Verhältnis der Jodide zu den Bromiden wie folgt.

Alkyl	Jodid	Bromid
	1) mit Natriumäthylat.	
CH_3	1000	1045
C_2H_5	1000	537
C_3H_7	1000	473
C_5H_5	1000	532
C_7H_7	1000	604
	2) mit Kaliumäthylat.	
CH_3	1000	1126
C_2H_5	1000	575
C_3H_7	1000	491
	3) mit Natriummethylat.	
CH_3	1000	1051
C_2H_5	1000	606
C_3H_7	1000	553

Bei dieser Zusammenstellung fällt in erster Linie das absonderliche Verhalten des Methylbromids auf. Im Gegensatz zu allen übrigen Bromiden setzt sich dasselbe mit Natriumäthylat und Natriummethylat ungefähr ebenso rasch um, als das Jodid. Bei Durchsicht obiger Tabelle lässt sich ferner ein Einfluss der übrigen Alkylgruppen auf die

Beziehung von Jod zu Brom nicht verkennen. Man findet bei allen Alkylaten, dass das Äthylbromid dem Jodid näher steht, als das Propylbromid dem Propyljodid; das Verhältnis von Äthylbromid zu Propylbromid ist in allen drei Fällen annähernd dasselbe. Endlich ist ersichtlich, dass auf die Beziehung von Jod zu Brom auch die Natur des Alkylates einen Einfluss ausübt.

D. Einwirkung von Alkylchloriden auf Metallalkylate.

Methyl- und Äthylchlorid konnten leider nicht zu unseren Versuchen verwendet werden, da bei ihrer Darstellung aus Alkohol und Salzsäure in Gegenwart von Chlorzink sich stets Äther in grösserer oder geringerer Menge bildet.

Unsere Versuche bezogen sich daher auf folgende Chloride:

1. Propylchlorid mit Natriumäthylat.
2. Allylchlorid mit
   a) Natriumäthylat,
   b) Kaliumäthylat.
3. Benzylchlorid mit
   a) Natriumäthylat,
   b) Kaliumäthylat.

1. Einwirkung von Propylchlorid auf Natriumäthylat.

Das für unsere Versuche verwendete Propylchlorid, welches wir von der Fabrik Kahlbaum bezogen, siedete bei 46° und war daher vollständig rein.

Versuch 74.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / sechsfach normales Propylchlorid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$=\frac{1}{5\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'}-l\frac{B'}{A'}\right]^{k}$
0	25·15	150·90	—
610	23·90	149·65	0·00001397
630	23·85	149·60	0·00001403
690	23·75	149·50	0·00001382

Mittel: $k_{(30)} = 0{\cdot}00001394$

$\vartheta_{(30)} = 71740$ Minuten.

Versuch 75.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / sechsfach normales Propylchlorid.
Temperatur 48°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{5\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	24·90	149·90	—
300	20·10	145·10	0·0001211
500	17·70	142·70	0·0001168

Mittel: $k^{(48)} = 0{\cdot}0001190$
$\vartheta^{(48)} = 8403$ Minuten.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.
Temperaturgesetz: $\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(0)} \cdot 10^{0.0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
30°	0·00001394	0·00001370	— 1·76
48°	0·0001190	0·0001211	+ 1·74

2. Einwirkung von Allylchlorid auf Metalläthylat.

Allylchlorid, das wir von Kahlbaum bezogen, enthielt ein über 60° siedendes klebriges Produkt als Verunreinigung. Wir unterwarfen daher das Präparat wiederholt der fraktionierten Destillation und verwendeten nur den zwischen 45° bis 46° siedenden Anteil. Die bei 0° erhaltenen Resultate weichen von der aufgestellten Temperaturfunktion um etwa 8% ab und wurden deshalb nicht mit in Rechnung gezogen.

Versuch 76.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / vierfach normales Allylchlorid.
Temperatur 0°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	24·75	99·75	—
1140	22·45	97·45	0·00002175
2930	19·40	94·40	0·00002145
4000	17·85	92·85	0·00002177

Mittel: $k^{(0)} = 0{\cdot}00002166$
$\vartheta^{(0)} = 46170$ Minuten.

Versuch 77.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / sechsfach normales Allylchlorid.

Temperatur 24°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{5\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	23·85	148·85	—
80	19·45	144·45	0·0004351
120	17·65	142·65	0·0004313
160	15·97	140·97	0·0004334

Mittel: $k^{(24)} = 0{\cdot}0004333$

$\vartheta^{(24)} = 2308$ Minuten.

Versuch 78.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / vierfach normales Allylchlorid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	23·60	98·60	—
60	19·10	94·10	0·0009158
90	17·15	92·15	0·0009311
120	15·55	90·55	0·0009224

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}0009231$

$\vartheta^{(30)} = 1083$ Minuten.

Versuch 79.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / vierfach normales Allylchlorid.

Temperatur 36°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	23·65	98·65	—
15	21·30	96·30	0·001786
40	17·98	92·98	0·001834
80	13·65	88·65	0·001845

Mittel: $k^{(36)} = 0{\cdot}001822$

$\vartheta^{(36)} = 548{\cdot}8$ Minuten.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.
Temperaturgesetz: $\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(0)} \cdot 10^{0.0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
0°	0·00002166[1]	0·00002378	
24°	0·0004333	0·0004352	+ 0·44
30°	0·0009231	0·0009001	— 2·56
36°	0·001822	0·001862	+ 2·15

Versuch 80.

Gleiche Volumina { einfach normales Kaliumäthylat / vierfach normales Allylchlorid.
Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$= \frac{1}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B}{A'}\right]$
0	23·35	98·35	—
50	18·83	93·83	0·001130
70	17·30	92·30	0·001125
100	15·07	90·07	0·001166

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}001140$
$\vartheta^{(30)} = 877{\cdot}2$ Minuten.

3. Einwirkung von Benzylchlorid auf Metalläthylate.

Versuch 81.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / vierfach normales Benzylchlorid.
Temperatur 0°.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$= \frac{1}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	24·50	99·50	—
1200	19·83	94·83	0·00004548
0	24·16	99·16	—
1000	20·25	95·25	0·00004559
2500	15·83	90·83	0·00004470

Mittel: $k^{(0)} = 0{\cdot}00004526$
$\vartheta^{(0)} = 22090$ Minuten.

[1]) Nicht in Berechnung gezogen.

Versuch 82.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / vierfach normales Benzylchlorid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	21·60	96·60	—
30	17·75	92·75	0·001730
60	14·70	89·70	0·001727

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}001729$

$\vartheta^{(30)} = 578{\cdot}4$ Minuten.

Versuch 83.

Gleiche Volumina { einfach normales Natriumäthylat / vierfach normales Benzylchlorid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	22·82	97·82	—
30	18·60	93·60	0·001778
60	15·35	90·35	0·001759
100	11·80	86·80	0·001798

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}001778$

$\vartheta^{(30)} = 562{\cdot}4$ Minuten.

Zusammensetzung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
0°	0·00004526	0·00004579	+ 1·16
30°	0·001753	0·001733	− 1·16

Versuch 84.

Gleiche Volumina { einfach normales Kaliumäthylat / vierfach normales Benzylchlorid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B}{A}\right]$
0	23·39	98·39	—
30	18·60	93·60	0·001992
50	16·12	91·12	0·001959
70	14·02	89·02	0·001968

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}001973$

$\vartheta^{(30)} = 506{\cdot}8$ Minuten.

Versuch 85.

Gleiche Volumina { einfach normales Kaliumäthylat / vierfach normales Benzylchlorid.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$k = \frac{1}{3\vartheta'}\left[\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	22·50	97·50	—
30	18·00	93·00	0·001955
40	16·82	91·82	0·001924
50	15·57	90·57	0·001963

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}001947$

$\vartheta^{(30)} = 513{\cdot}6$ Minuten.

Da unsere Versuche aus praktischen Gründen nicht bei ein und derselben Temperatur ausgeführt werden konnten, so war es zur Verwertung der gewonnenen Resultate erforderlich, mit Hilfe der aufgestellten Temperaturfunktion die Koeffizienten für gleiche Temperaturen zu berechnen. Hierdurch erst erhält man eine klare Vorstellung, in welcher Weise die Geschwindigkeit der Ätherbildung von der stofflichen Natur der Elemente und der damit in Verbindung befindlichen Alkyl- resp. Oxyalkylgruppen abhängig ist.

Setzen wir zur Erkennung des Einflusses der halogenen Elemente auf die Verhältnisse der Alkylgruppen dasjenige des Propyls = 1, so ergeben sich folgende Werte:

Halogene	Propyl	Äthyl	Allyl	Benzyl
Cl	1	—	65·70	126·5
Br	1	3·24	61·34	120·1
J	1	2·85	54·34	93·95

d. h. die verschiedenen in Betracht kommenden Alkylgruppen nähern sich dem als Einheit gewählten Propyl umsomehr, je grösser das Atomgewicht des damit in Verbindung stehenden Halogens ist.

Vergleichen wir andererseits die Wirkungsfähigkeit von Kalium und Natrium und setzen das Kaliumäthylat = 100, so bestätigt sich der im ersten Teile dieser Abhandlung aufgestellte Satz, dass unter sonst gleichen Bedingungen die Umsetzung der Alkylhaloide mit Kaliumalkylat sich rascher vollzieht, als mit Natriumalkylat.

	KOC_2H_5	$NaOC_2H_5$
Allylchlorid	100	79·0
Benzylchlorid	100	88·4

Die Beziehungen zwischen Brom und Chlor werden aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

Alkyl	Bromid	Chlorid
Propyl — $NaOC_2H_5$	1000	16·14
Allyl < $NaOC_2H_5$	1000	17·35
Allyl < KOC_2H_5	1000	17·77
Benzyl — $NaOC_2H_5$	1000	17·10

Ziehen wir endlich die Wirkungen von Jod, Brom und Chlor in Vergleich und setzen jedesmal die Werte der Jodide = 1000, so ergeben sich folgende Resultate:

Alkyl	Jodid	Bromid	Chlorid
Propyl	1000	473	7·63
Allyl	1000	532	9·23
Benzyl	1000	604	10·28

Während die Beziehungen von Brom und Chlor annähernd dieselben sind, wechseln die Verhältnisse zwischen Jod, Brom und Chlor, ebenso wie die der Alkylgruppen. Sieht man ab von dem abnormen Verhalten der Methylhalogenverbindungen, so kommt man auf Grund obiger Zahlen zu dem Schlusse, dass die Affinitätskoeffizienten von Chlor und Brom sich um so mehr dem des Jods nähern, je rascher die Alkylverbindungen des letzteren sich mit Metallalkylaten umsetzen. Zur Bestätigung dieses Satzes dürften allerdings noch zahlreiche dahin zielende Versuche erforderlich sein. Immerhin ist durch diese unsere Arbeit ein ziffernmässiger Ausdruck für die Beständigkeit der verschiedenen Alkylhaloide und ihre Umsetzungsfähigkeit mit Metallalkylaten gewonnen. In einer späteren Abhandlung wollen wir noch unsere Erfahrungen über die Umsetzung der Alkylhaloide mit Metallacetessigester und Natriumphenylaten mitteilen.

Werden von anderer Seite noch weitere Reaktionen zur Bestimmung der Beständigkeit und Umsetzungsfähigkeit der Alkylhaloide in ähnlicher Weise ausgebeutet, so dürfte sich allmählich ein Material ansammeln, das bei dem projektiertem Aufbau einer vergleichenden Affinitätslehre sicherlich mit gutem Erfolge verwertet werden kann.

Über eine Zunahme chemischer Energie an der freien Oberfläche flüssiger Körper.

Von

W. Spring.

(Vorläufige Mitteilung.)

(Mit 2 Holzschnitten.)

Wenn man ein Blättchen Kalkspat der Einwirkung verdünnter Säure (10prozent. *HCl*) aussetzt, so bleibt die Angriffsfläche nicht völlig eben während der Auflösung. Ist die Dauer der Reaktion kurz, so ist die Deformation der Oberfläche geringfügig und hat keinen merklichen Einfluss auf die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit, wovon ich mich habe überzeugen können;[1]) aber wenn die Säure während einer längeren Zeit einwirkt, so findet man an Stelle der ursprünglich ebenen Oberfläche eine mehr oder weniger tief durchfurchte, welche infolge dessen der Säure eine grössere Angriffsfläche bietet und Störungen bei der Auswertung der Reaktionsgeschwindigkeit herbeiführt.

Ich nahm mir vor, nach der Ursache dieser Deformationen zu suchen. Ich glaube sie einem Faktor zuschreiben zu müssen, der die Aufmerksamkeit, wenigstens so viel mir bekannt, noch nicht auf sich gezogen hat, nämlich einer Zunahme chemischer Energie an der freien Oberfläche der Flüssigkeiten.

Ich erlaube mir schon jetzt die Thatsachen mitzuteilen, auf welche sich der soeben ausgesprochene Satz stützt, da sie mir schon an und für sich beweisend scheinen. In einer späteren Arbeit werde ich ausführlich meine Untersuchungen über diesen merkwürdigen Gegenstand mitteilen.

1. Man bemerkt, dass, wenn die Angriffsfläche des Kalkspats in einer Säure (10prozent. *HCl*) vertikal steht, dann die Deformation in der Weise sich vollzieht, dass die Furchen der neuen Oberfläche immer vertikal und niemals horizontal oder in einer anderen Richtung verlaufen.

2. Stellt man die Angriffsfläche horizontal oder selbst schräg, so dass

[1]) Diese Zeitschrift 2, 13.

die bei der Reaktion sich entwickelnden Kohlensäureblasen den Kalkspat ungehindert verlassen können und entweichen, so findet keine Furchenbildung statt. Man beobachtet vielmehr die Entstehung von Ätzfiguren, wie sie von F. Exner untersucht sind.

Wenn aber die Neigung der Angriffsfläche dergestalt ist, dass die Gasblasen an derselben entlang gleiten und längs derselben aufsteigen müssen, bevor sie frei werden, so erhält man wiederum Furchen, deren Richtung die der grössten Neigung der Kalkspatfläche befolgt.

3. Diese Thatsachen führen zur Vermutung, dass die Furchen dem Vorbeiziehen der CO_2 an dem Spat und nicht einem Mangel an Homogenität des Krystalls ihre Entstehung verdanken; ich tauchte daher ein Kalkspatblättchen in die Salzsäure, blies auf dies Blättchen einen Kohlensäurestrom, welcher einer Glasröhre von etwa 1 mm Weite entwich und brachte diese dem Blättchen so nahe, dass der Gasstrom vollständig, wenigstens anscheinend, den Kontakt der Säure verhinderte. Die Versuchsanordnung ist auf nebenstehendem Holzschnitt dargestellt, auf welchem SS einen Querschnitt des Kalkspatblättchens und T die Glasröhre, welche den Kohlensäurestrom liefert, bedeutet.

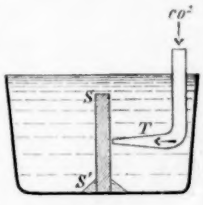


Fig. 1.

Die Wirkung ist augenscheinlich: die dem Anprall des Gases ausgesetzte Stelle löst sich mit solcher Energie, dass im Verlauf einiger Minuten ein Blättchen von 2 mm Dicke durchbohrt wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeit erscheint dort, wo die gasförmige Kohlensäure den Kalkspat berührt, drei- oder viermal grösser wie dort, wo die Salzsäure allein wirkt, wenigstens nach der Dicke der in der gleichen Zeit gelösten Schicht zu schliessen.

4. Man muss sich fragen, ob die Kohlensäure chemisch wirksam oder nur physikalisch in ihrer Eigenschaft als Gas an dem Phänomen sich beteiligt. Um diese Frage zu beantworten, habe ich in anderen Versuchen die CO_2 durch Luft und Wasserstoff ersetzt. Die Wirkung war durchaus die gleiche und man hat es also mit einer physikalischen Wirkung zu thun.

5. Nachdem dies festgestellt ist, muss man prüfen, ob die Auflösung des Kalkspats nicht dadurch beschleunigt wird, dass der Durchgang des Gases durch die Flüssigkeit infolge der Strömungen beständig die mit dem Spat in Reaktion tretende Säure erneuert. Aus diesem Grunde habe ich die Einwirkung untersucht, welch in Ruhe befindliche Gasblasen auf die Auflösung des Kalkspats ausüben. Zu diesem Ende habe ich den oberen Querschnitt eines Kalkspatblättchens mit einer dünnen Schicht von

Wachs überzogen, welche die Angriffsfläche um 1—2 mm überragte, wie man auf beigezeichnetem Holzschnitt (Fig. *a*) sieht. Die bei der Reaktion sich entwickelnde CO_2 bildet in wenigen Augenblicken eine Blase, welche bei B und B' durch den Wachsrand festgehalten wird, indem der von unten emporsteigende Überschuss an Gas, wie leicht einzusehen, ungehindert entweicht.

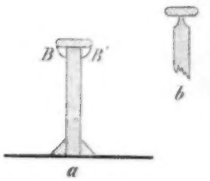


Fig. 2.

Unter diesen Bedingungen löst sich der Kalkspat in der Weise, dass er die in Fig. *b* gezeichnete Form annimmt, d. h. dass er sich dort, wo die Gasblasen festgehalten werden, mit einer grösseren Geschwindigkeit aushöhlt. Man sieht also, dass die dünne Säureschicht, welche unter der Gasblase den Spat benetzt, viel energischer wirkt, als diejenige Schicht, welche in Zusammenhang mit der Flüssigkeit keine freie Oberfläche besitzt.

6. Dieser Versuch wurde in folgender Weise variiert. Ich tauchte ein Kalkspatprisma von einigen Millimetern Dicke dergestalt in die Salzsäure, dass eine Hälfte desselben ausserhalb der Flüssigkeit sich befand. Nach Verlauf von wenigen Minuten war das Prisma an der Oberfläche der Flüssigkeit entzweigeschnitten und die untere Hälfte fiel in der Säure zu Boden. Dieser Versuch zeigt klar, dass die Oberfläche der Säure eine grössere chemische Energie besitzt, als die Masse der Flüssigkeit selber.

7. Nach diesen Versuchen schien eine Prüfung angezeigt, ob man bei Auflösungen, die nicht von eigentlichen chemischen Wirkungen begleitet sind, in gleicher Weise eine Vermehrung der Lösungsenergie einer Flüssigkeit auf der freien Oberfläche beobachten kann. Ich habe daher in reines Wasser Krystalle von Weinsäure, Zucker, Natriumkarbonat dergestalt eingetaucht, dass ein Teil der Krystalle aus der Flüssigkeit hervorragte. Jedesmal wurde der Krystall an der Oberfläche des Wassers im Verlauf einer gewissen Zeit entzweigeschnitten. Der nicht eingetauchte Teil war nicht von einer ebenen, sondern ziemlich unregelmässigen Fläche begrenzt, welche von der grösseren zerstörenden Wirkung des Flüssigkeitsmeniskus ein deutliches Zeugnis ablegte.[1])

[1]) Ich habe weder in den „Fortschritten der Physik" noch im „Jahresbericht für Chemie" eine Erwähnung einer ähnlichen Thatsache gefunden. Indessen befindet sich etwas in Comptes rendus **63**, 269: „Herr Cl. Meunier richtet an die Akademie eine Notiz über die lösenden Eigenschaften der Oberfläche von Flüssigkeiten. Diese Notiz hat zum Gegenstand, dass an der Oberfläche der Flüssigkeiten sich eine sehr dünne Schicht befindet, die begabt ist 1) mit einer grösseren Dichte als das Innere, 2) mit einer grösseren lösenden Energie." Weitere Einzelheiten finden sich nicht vor.

Schlussfolgerungen.

Aus der Gesamtheit der mitgeteilten Thatsachen kann man wohl schliessen, dass eine Säure viel energischer an der freien Oberfläche auf einen festen Körper einwirkt, den sie zu lösen vermag. Die Oberfläche einer Flüssigkeit wäre also nicht nur mit anderen physikalischen Eigenschaften als das Innere begabt, sondern sie würde hiernach auch der Sitz einer vermehrten chemischen Energie sein. Vielleicht könnte man von einer chemischen Oberflächenspannung sprechen, wie man von einer physikalischen Oberflächenspannung spricht.

Man muss sich indessen fragen, ob diese Unterscheidung, die naturgemäss dem Geiste sich aufdrängt, nicht rein subjektiver Natur ist, und ob nicht aus den unter 7. aufgeführten Versuchen folgt, dass zwischen dem Vorgang, vermöge dessen eine chemische Auflösung sich vollzieht, und dem, welcher zu einer physikalischen Auflösung führt, kein wesentlicher Unterschied zu machen ist. Andernfalls würde man schwierig einen Grund finden, warum das Wasser auf einen Zuckerkrystall ebenso wirkt, wie die Salzsäure auf den Kalkspat. Es scheint mit anderen Worten die Lösung der chemischen Affinität durch denselben Vorgang sich zu vollziehen, wie die Lösung der Kohäsion eines festen Körpers. Der Beantwortung der Frage, welches die Ursache der soeben beschriebenen Phänomene sein kann, bieten sich noch unübersteigliche Schwierigkeiten.

Wenn man nämlich den Grund der Zunahme des Lösungsvermögens einer freien Oberfläche in den Bewegungen sucht, deren Sitz die Oberfläche sein würde, so könnte man die Sache in zwei verschiedenen Weisen auffassen. Erstens könnte man ein grösseres Diffusionsvermögen des in der Oberfläche sich lösenden Körpers annehmen, was darauf hinauskommt, dass daselbst eine schnelle Erneuerung der wirksamen Masse sich vollzieht. Zweitens könnte man eine grössere Intensität aller molekularen Bewegungen auf der Oberfläche der Flüssigkeit annehmen, was darauf hinauskäme, dass die Vorgänge in der freien Oberfläche so vor sich gehen, als ob daselbst eine höhere Temperatur herrsche, wie im Innern der Flüssigkeit. Aber man sieht leicht, dass keine dieser Hypothesen annehmbar ist.

Nach der ersten Annahme müsste die Oberfläche einer Flüssigkeit besondere Bewegungen zeigen, die, so viel ich weiss, nie nachgewiesen sind, und nach der zweiten müsste die Oberfläche einer Flüssigkeit eine andere Temperatur haben, als das Innere, was noch schwieriger zuzugeben sein würde.

Es verlangen daher diese Phänomene noch eine Vervollständigung

der Untersuchung; ich hoffe sie bald liefern zu können und die wichtige Rolle zu zeigen, welche das Umrühren bei der Reaktionsgeschwindigkeit der Körper spielt, ein so oft im Laboratorium praktisch angewendetes Mittel.

Ich will indessen diese Notiz nicht schliessen, ohne auf die Analogie der hier aufgeführten Thatsachen mit den von O. Liebreich 1886[1]) mitgeteilten hinzuweisen. Man erinnert sich, dass dieser Gelehrte einen Stillstand der Einwirkung von Chloral auf Natron oder Kali in der Nähe des Flüssigkeitsmeniskus in kapillaren Röhren beobachtet hat. Wenn ich meinerseits nicht einen Stillstand, sondern eine grössere chemische Aktivität auf der freien Oberfläche der Körper beobachte, so ist es deshalb nicht weniger richtig, dass die kapillare Oberfläche ein Ort ist, der vom Innern der Flüssigkeit durchaus in dem Sinne zu unterscheiden ist, dass das chemische Gleichgewicht daselbst sich auf eine abweichende Weise herstellt.

[1]) Über eine eigentümliche Verzögerung chemischer Reaktionen. (Naturwissenschaftliche Rundschau **1**, 405.)

Universität Lüttich, Chemisches Institut.

Referate.

141. Die Dissociation der Dämpfe von Aminen von G. J. Burch und J. E. Marsh (Journ. Chem. Soc. 1889, 656—664). Die Verfasser untersuchen die Wärmeausdehnung verschiedener dampfförmiger Amine in einem besonders konstruierten Apparate, und finden dieselbe überall grösser, als bei vollkommenen Gasen, so dass irgend ein Zerfall zusammengesetzter Molekeln in einfachere eintreten muss. Sie nehmen zur Erklärung mit Willgerodt an, dass das Stickstoffatom die räumliche Form einer dreiseitigen Doppelpyramide mit je drei und zwei unter sich gleichen, von einander aber verschiedenen Valenzen hat, und dass letztere, die sehr schwach sind, die durch Erwärmung leicht trennbaren Doppelmolekeln bilden. *W. O.*

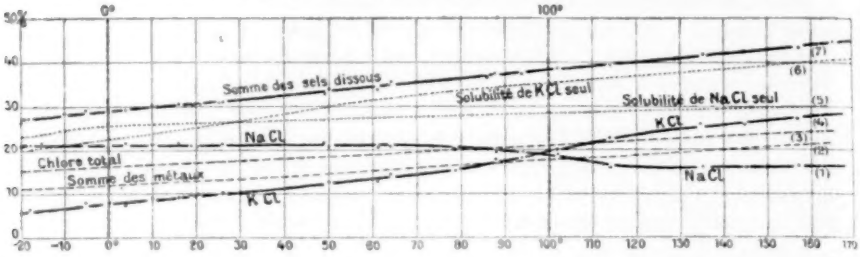
142. Einige Beobachtungen über den Durchgang der Elektrizität durch Gase und Dämpfe von Dr. K. Natterer (Wien. Ak. Ber. **98**, II. Juli 1889). Mittelst eines kleinen Induktoriums wurden Funken von 3 mm bis 11 mm Schlagweite durch verschiedene Gase, sowohl bei Atmosphärendruck wie bei 2·5 cm Druck geleitet. Untersucht wurden H^2, N^2, NO, O^2, HCl, Cl_2, HBr, HJ, Br^2, J^2, H^2O, H^2S, N^2O, SO^2, $HgCl^2$, NH^3, PH^3, S^2Cl^2, PCl^3, $AsCl^3$, PBr^3, $SiFl^4$, $POCl^3$, $SiCl^4$, $SnCl^4$, CH^4, C^2H^2, CNH, CO, C^2H^4, C^2H^6, CH^4O, CO^2, C^2H^6O, C^2H^5O, CH^3Cl, C^2N^2, $(CH^3)^2CO$, C^2H^5COH, C^2H^5Cl, $(C^2H^5)^2O$, CS^2, C^6H^6, C^4H^4S, $C^2H^5OCOCH^3$, C^2H^5Br, $CHCl^3$, C^3H^7Br, CH^3J, CCl^4, C^2H^5J, $CHBr^3$, $Hg(C^2H^5)^2$, wobei auf Funkenlänge, Länge des Glimmlichts und Leuchtkraft Rücksicht genommen wurde. Es wurde gefunden, dass bei Gasen mit gleichviel Atomen in der Molekel die Schlagweite und die Ausdehnung des Glimmlichts mit steigendem Molekulargewicht abnehmen, während die Leuchtkraft zunimmt. Im einatomigen Quecksilberdampf ist die Schlagweite und Leuchtkraft ungewöhnlich gross.

W. O.

143. Über die optische Drehung der Lösung einiger Tartrate von J. H. Long (Sill. Am. Journ. **38**, 264—276. 1889). Wenn zu einer Lösung von Brechweinstein, $K(SbO).C^4H^4O^6$, verschiedene Salze gesetzt werden, so nimmt im allgemeinen die spezifische Drehung $[\alpha] = 141°$ um einige Grade ab; besonders gross, 12° bis 17°, ist der Einfluss von Natriumacetat. Bei Thalliumtartrat, $[\alpha] = 4{\cdot}73°$, nimmt sie dagegen relativ stark zu, bis fast auf das Doppelte durch Kaliumkarbonat. Thalliumbitartrat hat $[\alpha] = 12{\cdot}0°$. Thalliumnatriumtartrat vermindert seine spezifische Drehung stark mit steigendem Gehalt, ebenso Thalliumlithiumtartrat und Thallium-Kaliumtartrat; die Werte sind bei allen annähernd gleich. Thalliumantimontartrat zeigt $[\alpha] = 100{\cdot}4°$; die Drehung nimmt wie beim Kaliumsalz durch fremde Salze ab, am stärksten (um 11° bis 13°) durch Natriumacetat.

Kaliumbortartrat zeigt bei steigender Konzentration stark wachsende Drehungen; fremde Salze vermehren dieselbe, am meisten wieder Acetate. Der Verfasser deutet an, wie diese Erscheinungen zu erklären seien, hält aber weitere Versuche zur Prüfung seiner Vermutungen für notwendig. *W. O.*

144. Über die gleichzeitige Löslichkeit von Chlorkalium und Chlornatrium von A. Étard (C. r. **109,** 740—743. 1889). Um die gegenseitigen Fällungen der Salze, welche sich chemisch nicht beeinflussen, zu studieren, hat der Verfasser die Löslichkeit von Chlorkalium und Chlornatrium einzeln, sowie gemeinsam von — 20° bis 170° untersucht; die Ergebnisse sind in der beistehenden Figur[1]) dar-



gestellt. Die Summe der gelösten Salze wird durch eine Gerade (7) dargestellt, die der Formel $y = 27{\cdot}0 + 0{\cdot}0962\,t$ entspricht. Dem Punkte $y = 100$, wo das Lösungswasser $100 - y$ gleich Null wird, entspräche die Temperatur 738°, der Schmelzpunkt des Chlorkaliums.

Auch die Löslichkeitskurven der einzelnen Salze (5) und (6) sind geradlinig.

Die Löslichkeit der einzelnen Salze im Gemenge (1) und (4) bestehen aus je zwei geradlinigen, durch eine Krümmung verbundenen Teilen; dieselben kreuzen sich bei 97°, wo die über dem Gemenge stehende Lösung gleiche Mengen beider Salze enthält.

Die Linie, welche die Gesamtmenge des Chlors darstellt, ist eine Gerade, ebenso die für die Gesamtmenge der Metalle.

Die Kreuzung der Löslichkeiten der beiden Salze im Gemenge scheint dem Verfasser „keinen andern Zweck zu haben, als die Geradlinigkeit für die Löslichkeit der Summe der Elemente und somit der Salze aufrecht zu erhalten." Das Ergebnis scheint ihm eine gewisse Beziehung zu der Dissociationstheorie von Arrhenius zu haben (vgl. **4,** 372). *W. O.*

---

145. Über die thierische Wärme und über die Bildungs- und Verbrennungswärme des Harnstoffs von M. Berthelot (C. r. **109,** 759. 1889). In der calorimetrischen Bombe verbrennt Harnstoff leicht und giebt für konstantes Volum

$$CON^2H^4 + 3\,O = CO^2 + N^2 + 2H^2\,(\text{flüss.}) + 1518\,K.$$

Daraus ergiebt sich die Bildungswärme (C = Diamant) zu 808 K. Die Lösungswärme ist $-35{\cdot}8\,K$. Die Umwandlung im Ammoniumcarbonat (gelöst) entwickelt 64 bis 80 K, die Umwandlungswärme des Ammoniumcyanates in Harnstoff lässt sich auf 71 K schätzen. *W. O.*

---

[1]) Der Verfasser hat der Redaktion den Holzschnitt freundlichst zur Verfügung gestellt.

Autoren-Register zu Band III und IV.

R. bedeutet Referat.

Allain Le Canu, Phenoldisulfosäure. *R.* IV. 581.
Althausse, M., u. G. Krüss, Zusammensetzung und Absorptionsspektrum. *R.* III. 585.
Amagat, E. H., Untersuchungen über die Elastizität d. Krystallglases. *R.* III. 47.
— Kompressibilität des Krystallglases. *R.* III. 495.
— Kompressibilität des Quecksilbers u. Elastizität des Glases. *R.* III. 365.
Anschütz, R., Raoultsche Methode. *R.* III. 616.
Antoine, Ch., Dampfdrucke. *R.* III. 47.
d'Arcy, R. F., Zähigkeit von Lösungen. *R.* IV. 589.
Arrhenius, S., Dissociationswärme und Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte. IV. 96.
— Osmotischer Druck und Erniedrigung der Dampfspannung. III. 115.
— Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker. IV. 226.

Bailey, G., Zirkonium und sein Atomgewicht. *R.* IV. 494.
Baille, F.-B., u. C. Féry, Aluminiumamalgam. *R.* IV. 493.
Barbier, P., u. L. Roux, Dispersion der organischen Verbindungen. *R.* IV. 478.
Barus C., Schweben feiner Teilchen. *R.* IV. 579.
Baumann, A., Berechnung der Salpetersäure. *R.* III. 368.
— Gasvolumetrische Bestimmung des Stickstoffs. *R.* III. 368.
Beckmann, E., Molekulargewicht und Siedepunktserhöhungen. III. 603.
— Molekulargewichtsbestimmung aus Dampfdruckerniedrigungen. IV. 532.
Berliner, A., Katalytische Wirkung der Metalle. *R.* III. 131.
Berthelot, M., Bildungswärme der untersalpetrigsauren Salze. *R.* IV. 495.
— Sauerstoffverbindungen des Schwefels. *R.* IV. 473, 474.
Berthelot, M., Verdrängungen zwischen dem Sauerstoff und den Halogen. *R.* IV. 579.
— u. Moissan, Verbindungswärme des Fluors mit dem Wasserstoff. *R.* III. 496.
— u. P. Petit, Bildungswärme des Antimonwasserstoffs. *R.* III. 612.
— — Thermische Untersuchungen über die isomeren Nitro- und den Cyankampfer. *R.* IV. 496.
— — Verbrennungswärmen des Kohlenstoffs. *R.* IV. 477.
— — Verbrennungs- und Bildungswärmen der Nitrite. *R.* IV. 477.
— Verbrennungswärme des Harnstoffs. *R.* IV. 664.
Beyerinck, M. W., Einfacher Diffusionsversuch. III. 110.
Biltz, H., Molekulargrösse des Schwefels. III. 228.
— u. V. Meyer, Dampfdichtebestimmung einiger Elemente und Verbindungen bei Weissglut. IV. 249.
Bischoff, C. A., u. P. Walden, Bisubstituierte Bernsteinsäuren. *R.* IV. 583.
Le Blanc, M., Optisch-chemische Studien. IV. 553.
Blochmann, R., Elektromotorische Kraft von Ketten mit gemischten Salzlösungen *R.* III. 490; IV. 491.
Bodisko, A., Jodlithium. *R.* IV. 482.
Bohl, P., Gesetz der molekularen Attraktion. *R.* III. 233.
Borgmann, J., Aktinoelektrische Erscheinungen. *R.* III. 613.
Bouty, E., Leitfähigkeit der konzentrierten Schwefelsäure. *R.* III. 366.
— u. B. Poincaré, Elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Salze. *R.* IV. 270.
Brander, K. A., Thermoströme. *R.* IV. 415.
Brauner, B., Basis der Atomgewichte. *R.* IV. 126.
— Einheit der Atomgewichte. *R.* III. 362.
— Experimentaluntersuchungen über das periodische Gesetz. IV. 344.
— Spezifische Gewichte der Lösungen von Cersulfat. *R.* IV. 483.

Brauner, B., Tellur und das periodische Gesetz. *R.* IV. 481.
Bredig, G., Natur d. osmotischen Druckes. IV. 444.
Bremer, G. J. W., Dichtigkeit und die Ausdehnung von Salzlösungen. III. 423.
— Salzlösungen. *R.* III. 136.
Brown, J., Über Helmholtz' Theorie der Tropfelektroden. *R.* IV. 577.
Brügelmann, G., Krystallisation und physikalische Bindung. *R* IV. 127.
Buchanan, J. Y., Eis und Salzwasser. *R.* III. 136.
Burch, G. J. und J. E. Marsh, Dissociation der Dämpfe von Aminen. *R* IV. 663.

Cailletet u. Colardeau, Über den Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes. *R.* IV. 495.
Calderon, B., Werte der Grade bei Thermometern. *R.* III. 137.
Carey, Lea, Allotropische Formen des Silbers. *R.* IV. 494.
Carnelley, Th., u. A. Thomson, Löslichkeit isomerer organischer Verbindungen. *R.* III. 48.
Chaperon, G., Winden von Widerstandsrollen. *R.* III. 613.
Chappuis, J., Latente Wärmen einiger sehr flüchtiger Stoffe. *R.* III. 140.
Charpy, Kontraktion in den Lösungen. *R.* IV. 575.
Chatelier, Le, Ausdehnung des Quarzes. *R.* IV. 476.
— Chemisches Gleichgewicht. *R.* III. 132.
— Löslichkeit der Salze. *R.* III. 613.
— Wärmeausdehnung bei hohen Temperaturen. *R.* III. 236.
Chrustschow, P., Elektrische Leitfähigkeit der Salzlösungen. *R.* IV. 474.
— Elektrische Leitfähigkeit und chemische Mechanik. *R.* IV. 474, 475.
— u. V. Paschkow, Elektrische Leitfähigkeit von Salzlösungen. *R.* IV. 475.
— u. A. Sitnikow, Elektromotorische Kraft der galvanischen Elemente. *R.* IV. 475.
Ciamician, G., Physikalische Eigenschaften des Benzols und des Thiophens. *R.* III. 140.
— Vorlesungsversuch zum Raoultschen Gesetz *R.* III. 141.
Clarke, F. W., Spezifische Gewichte, Tabelle. *R.* III. 143.
Cohen, R., Verhältnisse der spezifischen Wärmen im Wasserdampf. *R.* IV. 491.
Cohn, E., Dielektrizitätskonstante des Wassers. *R.* IV. 271.
Cohn, E., Elektrische Schwingungen in Elektrolyten. *R.* IV. 587.
Combes, A., Valenz des Aluminiums. *R.* III. 366.
Conrady, E., Berechnung der Atomrefraktionen für Natriumlicht III. 210.
Cooke, St., Reduzierende Wirkung des Wasserstoffs. *R.* III. 239.
— J. P. u. Th. W. Richards, Atomgewichte von Wasserstoff und Sauerstoff. *R.* III. 141, 239.

Dale, P., Beziehung zwischen Dichte und Refraktion der gasförmigen Elemente. *R.* IV. 481.
Debus, H., Wackenrodersche Flüssigkeit. *R.* III. 134.
Delauney, Verkettung der Atomgewichte. *R.* III. 580.
Deslandres, Bandenspektra der Metalloide. *R.* III. 139.
Dieterici, C., Verdampfungswärme des Wassers. *R.* IV. 415.
— Spezifisches Volum des bei 0° gesättigten Wasserdampfes. *R.* IV. 491.
Duhem, P., Einfluss der Schwere auf Lösungen. *R.* III. 46.

Ebert, H., Anwendung des Dopplerschen Prinzipes auf leuchtende Gasmolekeln. *R.* III. 233.
— Optische Mitteilungen. *R.* IV. 578.
Elbs, V., Synthetische Darstellungsmethoden. *R.* IV. 592.
Emden, H., Lichtemission glühender Metalle. *R.* III. 235.
Engel, Löslichkeit der Salze in Gegenwart von Säuren, Basen und Salzen. *R.* IV. 494.
Étard, A., Gleichzeitige Löslichkeit. *R.* IV. 664.
Eykman, J. F., Bestimmung der latenten Schmelzwärme durch Gefrierpunktserniedrigung III. 203.
— Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung IV. 497.
— Raoultsches Gesetz III. 113.

Fabinyi, R., Raoultsches Erstarrungsgesetz III. 38.
Farkas, J., Allgemeinheit des zweiten Hauptsatzes. *R.* III. 363.
Feitler, Molekularvolumina aromatischer Verbindungen IV. 66.
Foussereau, G., Zersetzung der Hyposulfite durch Säuren. *R.* III. 140.
Fuchs, F., Boylesches Gesetz bei niedrigen Drucken. *R.* III. 135.
Fuhrmann, A., Mittlere Reaktionsgeschwindigkeiten IV. 520.

Fuhrmann, A., Chemische Vorgänge dritter Ordnung IV. 89.

Galitzine, B., Wirkungsweite der Molekularkräfte IV. 417.
Gernez, D., Optisches Drehvermögen. *R.* IV. 475.
Gibbs, W., Zur elektrochemischen Thermodynamik III. 159.
Gladstone u. Hibbert, Atomgewicht des Zinks. *R.* IV. 489.
Goldhammer, D., Magnetismus der Gase. *R.* IV. 487.
Gore, G. W., Wirkung des Chlors auf die elektromotorische Kraft. *R.* III. 239.
Gouy, Brownsche Bewegung. *R.* III. 134. *R.* IV. 496.
— Transformationen und Gleichgewicht. *R.* III. 614.
— Umkehrbare Umwandlungen. *R.* III. 366.
— u. Chaperon, Osmotisches Gleichgewicht. *R.* III. 141.
Graetz, L., Über F. W. Webers Strahlungsgesetz. *R.* III. 491.
Griveaux, F., Zerlegung der Haloidsalze des Silbers durch das Licht. *R.* III. 362.
Groshans, J. A., Hypothese von Prout. *R.* III. 141.
— Wässerige Lösungen. *R.* III. 134.
Grunmach, L., Galvanisches Leitungsvermögen des festen Quecksilbers. *R.* IV. 590.
— Galvanischer Leitungswiderstand und Änderung ihres Aggregatzustandes. *R.* III. 131.
Guillaume, Ch. E., Messung sehr tiefer Temperaturen. *R.* III. 139.
— Thermometrische Studien. *R.* III. 367.
— Transformation der thermischen Koeffizienten. *R.* III. 367.
Guye, Ch. E., Drehung der Polarisationsebene im Natriumchlorat. *R.* IV. 589.

Hallock, W., Chemische Wirkung zwischen festen Stoffen. *R.* IV. 578.
Hallwachs, W., Elektrizitätsverlust durch Beleuchtung. *R.* IV. 585.
Hartog, P. J., Sulfite. *R.* IV. 582.
Hautefeuille, P. u. J. Margottet, Gleichzeitige Bildung von Wasser und Chlorwasserstoff. *R.* IV. 579.
Hecht, W., u. M. Conrad, Affinitätskoeffizienten. III. 450.
— W., M. Conrad u. C. Brückner, Bestimmung von Affinitätskoeffizienten. IV. 273.
Henneberg, H., Wärmeleitungsvermögen der Mischungen von Äthylalkohol und Wasser. *R.* III. 142.
Henry, L., Flüchtigkeit der Kohlenstoffverbindungen. *R.* IV. 576.
Herroun, E. F., Elektromotorische Kräfte und thermochemische Daten. *R.* III. 490.
Heycock, C. T. u. E. H. Neville, Anwendung der Raoultschen Methode auf Legierungen. *R.* III. 615.
van't Hoff, J. H., Affinität in absolutem Mass. III. 608.
— u. L. Th. Reicher, Osmotischer Druck, Gefrierpunkterniedrigung und elektrische Leitfähigkeit. III. 198.
— Umwandlungtemperatur bei der doppelten Zersetzung. 482.
Hüfner, G., Neues Spektrophotometer. III. 562.
— Tension des Sauerstoffs im Blute. *R.* III. 137.

Jäger, E., u. G. Krüss, Chrom. *R.* IV. 586.
Jahn, H., Elektrochemie und Thermochemie einiger organischer Säuren. *R.* IV. 485.
Jefinow, A., Magnetismus der Gase. *R.* IV. 485.
Joly, J., Spezifische Wärme der Gase. *R.* III. 240.
Joubin, P., Magnetische Rotationsdispersion. *R.* III. 364.

Kablukoff, J., Elektrische Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln. IV. 429.
Kanonnikow., J., Beziehungen zwischen dem Drehungs- und Brechungswinkel. *R.* IV. 482.
Karsten, G., Aneroïd-Thermoskop. *R.* IV. 579.
Kayser, H., u. C. Runge, Bandenspektren der Kohle. *R.* IV. 492.
Keiser, E. H., Atomgewicht von Palladium. *R.* III. 611.
Ketteler, E., Refraktionsvermögen der Flüssigkeiten. *R.* III. 131.
Klatt, V., u. Ph. Lenard, Phosphorecenz. *R.* IV. 492.
Klimenko, E., u. G. Pekatoros, Photchemische Zersetzung des Chlorwassers. *R.* IV. 483.
v. Klobukow, N., Apparate für elektrochemische Untersuchungen. *R.* IV. 488.
— — für kryoskopische Untersuchungen. IV. 10.
— Kryoskopisches Verhalten in Benzol und Eisessig. III. 351.
— Kryoskopisches Verhalten von Morphinverbindungen. III. 476.

Knöfler, O., Neues Dilatometer. *R.* III. 489.
Kohlrausch, F., Leitungswiderstand des Quecksilbers. *R.* III. 132.
Kopp, H., Molekularvolume von Flüssigkeiten. *R.* III. 138.
Krajewitsch, K., Verdampfungswärme. *R.* IV. 487.
Krause, H., Adsorption von Kohlensäure. *R.* III. 363.
Krawkow, N., Nichtorganisierte Fermente. *R.* IV. 484.
Krouchkoll, M., Elektrische Doppelschichten. *R.* IV. 493.
Krüss, G., u. H. Morath, Spektometrische Eisenbestimmung. *R.* IV. 585.
— G., u. F. W. Schmidt, Kobalt und Nickel. *R.* III. 140. *R.* IV. 586.
Kundt, A., Lichtgeschwindigkeit in den Metallen. *R.* III. 367.

Ladenburg, A., Molekulargewichtsbestimmungen aus dem osmotischen Druck. *R.* IV. 126.
Landolt, H., Genaue Bestimmung des Schmelzpunktes organischer Substanzen. IV. 349.
— Entgegnung auf eine Bemerkung des Herrn E. Conrady. IV. 413.
Latschinow, D., Elektrische Entladungen. *R.* IV. 485.
Lehmann, O., Elektrolyse gemischter Lösungen. IV. 525.
— Fliessende Krystalle. IV. 462.
— Molekularphysik. *R.* III. 368.
Lellmann, E., Affinitätsgrössen organischer Basen und Säuren. *R.* IV. 575.
Lenard, Ph., Zerstäuben der Körper durch das ultraviolette Licht. *R.* IV. 415.
Lengfeld, F., Beständigkeit der Alkylbromide. *R.* III. 230.
Liebisch, Th., Homogene Deformationen. *R.* III. 136.
Ljubawin, N., Gefrieren einiger Kolloidlösungen. *R.* IV. 486.
Lonatschewsky-Petrunjaka, Absorption des Kohlenoxydes. *R.* IV. 481.
Long, J. H., Drehvermögen der Lösungen einiger Tartrate. *R.* III. 134; IV. 663.
Lossen, W., Molekularvolumina organischer Verbindungen. *R.* VI. 588.
Louise, E., u. L. Roux, Erstarrungspunkte der Lösungen organischer Aluminiumverbindungen. *R.* III. 46.
Lubarsch, O., Absorption von Gasen in Gemischen. *R.* IV. 272.
Lüdeking, Leitungsfähigkeit gelatinehaltiger Zinkvitriollösungen. *R.* III. 494.
Lüdeking, Lösungen der Kolloide. *R.* III. 135.
Luginin, W., Verbrennungswärme einiger Säuren der Oxalsäure- und Milchsäurereihe. *R.* III. 46.
— Verbrennungswärmen. *R.* III. 612.
— Verbrennungswärmen der Kampher und Borneole. *R.* III. 237.
— Verbrennungswärmen der Kampfersäuren. *R.* III. 47.
— Verbrennungswärmen der Terpilene, des Terpinhydrates und des Terpins. *R.* III. 237.

Magnanini, G., Absorptionsspektrum d. Nitrosylchlorids. IV. 427.
— Emissionsspektrum des Ammoniaks. IV. 435.
— Verhalten des Pyrrols zum Raoultschen Gesetz. III. 347.
Mallet, J. W., Atomgewicht des Goldes. *R.* IV. 478.
Margules, M., Mischungswärme komprimierter Gase. *R.* III. 138.
— Spezifische Wärme komprimierter Kohlensäure. *R.* III. 137.
Massol, Ammoniummalonate. *R.* IV. 476.
Mathias, E., Verdampfungswärme des Kohlendioxyds. *R.* IV. 581.
— Spezifische Wärme der Lösungen. *R.* IV. 416.
Mendelejew, D., Periodisches Gesetz der chemischen Elemente. *R.* IV. 486. 590.
Meyer, L., u. K. Seubert, Einheit der Atomgewichte. *R.* IV. 126. 127.
Meyerhoffer, W., Umwandlung des Cupribikaliumchlorids. III. 336.
Michelson, W., Entzündungsgeschwindigkeit explosiver Gasgemische. *R.* III. 493.
Milthaler, J., Spezifische Wärme des Quecksilbers. *R.* III. 363.
Mixter, W. G., Elementary Text-Book of Chemistry. *R.* IV. 128.
Morley, C. W., Atomgewicht des Sauerstoffs. *R.* III. 141.
Morse, H. N., u. W. M. Burton, Atomgewicht des Zinks. *R.* III. 142.
— u. J. White, Dissociation der Sulfide von Cadmium und Zink. *R.* IV. 270.
— — Dissociation von Zink- und Cadmiumoxyd. *R.* III. 616.
Moser, J., Kapillarelektrometer un died Quecksilbertropfelektroden. *R.* III. 365.
— Photographie u. Elektrizität. *R.* III. 492.
Müller, J. A., Bildungswärme alkalischer Karbonate. *R.* III. 139.

Müller, O., Absorption von Kohlensäure. *R.* III. 494.
Müller-Erzbach, W., Statische und dynamische Messungsart des Dampfdrucks. IV. 1.

Natanson, L., Kinetische Theorie der Dissociationserscheinungen. *R.* IV. 582.
— Wärmeerscheinungen bei der Ausdehnung der Gase. *R.* IV. 271.
Natterer, K., Durchgang der Elektrizität durch Gase und Dämpfe. *R.* IV. 662.
Nernst, W., Gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen. IV. 372.
— Elektromotorische Wirksamkeit der Jonen. IV. 129.
Nichols, E. B., u. W. S. Franklin, Richtung und Geschwindigkeit des elektrischen Stromes. *R.* III. 237.
Nilson, B. F., u. O. Pettersson, Molekulargrösse des Aluminiumchlorids IV. 206.
Noyes, W. A., Atomgewicht des Sauerstoffs. *R.* III. 492.

Ossipow, J., Thermochemische Daten. *R.* IV. 580.
— Verbrennungswärme. *R.* III. 614.
— Verbrennungswärme einiger organischer Stoffe. *R.* IV. 476. 484.
Ostwald, W., Affinitätsgrössen organischer Säuren III. 170. 241. 369.
— Dissociationstheorie der Elektrolyte III. 588.
— Einheit der Atomgewichte. *R.* IV. 126.
— Exner und Tuma IV. 570.
— Isomalsäure. *R.* III. 140.
— Tropfelektroden III. 354.
— u. Nernst, W., Freie Jonen III. 120.

Paschen, F., Über die zum Funkenübergang erforderliche Potentialdifferenz. *R.* III. 488.
Paternò, E., Über die vom Jodoform hervorgerufene molekulare Erniedrigung. *R.* III. 489.
— Verhalten der Kolloidsubstanzen gegen das Raoultsche Gesetz IV. 457.
Pechard, E., Verbindungen der Metawolframsäure. *R.* IV. 477.
Pellat, H., Polarisation und Elektrolyse. *R.* IV. 478.
— Potentialdifferenz zwischen einer Elektrode und einem Elektrolyt. *R.* III. 134.
— Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einer Lösung. *R.* III. 495.
Pendlebury, W. H., u. M. Seward, Langsame chemische Vorgänge. *R.* III. 362.
Perkin, W. H., Magnetische Drehung der Stickstoffverbindungen. *R.* IV. 479.
— Chlorfumar- und Chlormaleïnsäure und die magnetische Drehung einiger ihrer Abkömmlinge. *R.* III. 48.
Perman, E. P., Siedepunkt von Natrium und Kalium. *R.* IV. 416.
Perrot, L., Brechungskoeffizienten zweiaxiger Krystalle. *R.* III. 237.
Petersen, E., Neutralisationswärme der Fluoride IV. 384.
Petit, P., Chlorhydride des Benzidins *R.* III. 236.
Pettersson, O., Bestimmung gelöster Gase. *R.* IV. 127.
Pfeifer, E., Veränderlichkeit frisch zubereiteter Flüssigkeiten. *R.* IV. 491.
Pickering, Sp. U., Ausdehnung des Wassers. *R.* IV. 481.
— Lösungswärme von Stoffen in verschiedenen Lösungsmitteln. *R.* III. 231.
— Natur der Lösungen. *R.* IV. 479.
— Neutralisationswärme der Schwefelsäure. *R.* IV. 473.
— Prinzipien der Thermochemie. *R.* III. 488.
Piltschikoff, N., Änderungen der Stromintensität bei d. Elektrolyse. *R.* IV. 496.
— Anfangszustand bei der Elektrolyse. *R.* III. 612.
— Bestimmung d. Kapillarität. *R.* IV. 485.
— Elektromotorische Kontaktkraft. *R.* IV. 496.
Pöhlmann, R., Repetitorium der Chemie. *R.* IV. 592.
Poincaré, L., Leitfähigkeit der Elektrolyte. *R.* IV. 575.
— Leitfähigkeit geschmolzener Salze. *R.* III. 237.
Potier, A., Potentialdifferenz zweier Metalle. *R.* III. 612.
Potilitzin, A., Übersättigte Lösungen. *R.* IV. 486.
— Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zerlegung von Salzen der Haloidsauerstoffsäuren. *R.* IV. 484.
Přibram, R., Rotationsänderungen der Weinsäure. *R.* III. 140.
Pringsheim, E., Das labile Gleichgewicht der Atome. III. 145.
Pulfrich, C., Brechungsvermögen von Mischungen. IV. 561.
Pupin, M., Osmotischer Druck und freie Energie. *R.* IV. 590.

Quincke, F., Aluminiummethyl. *R.* III. 164.
— Elektrolyse des Kupferchlorürs. *R.* III. 139.

Ramsay, W., Molekulargewicht von Stickstoffdioxyd. III. 66.
— Molekulargewichte der Metalle. *R.* III. 359. IV. 490.
— Molekulargrösse des Schwefels. III. 67.
— u. S. Young, Verdampfung und Dissociation. III. 49, 63.
Rawson, S. G., Atomgewicht des Chroms. *R.* III. 611.
Rayleigh, Verhältnismässige Dichte von Wasserstoff und Sauerstoff. *R.* III. 238.
— Zusammensetzung des Wassers. *R.* III. 615.
— Gladstone, Hibbert, Richarz, Arrhenius, Armstrong, Bericht des Komitees für die Untersuchung der Elektrolyse *R.* III. 235.
Remsen, J., Natur der Halogendoppelsalze. *R.* IV. 270.
Retgers, J. W., Spezifisches Gewicht isomorpher Mischungen. III. 497.
— Spezifisches Gewicht von Salzen. III. 289.
— Spezifisches Gewicht von in Wasser löslichen Salzen. IV. 189.
Richards, Th. W., Atomgewichte von Silber und Kupfer. *R.* III. 142.
— Wärmeentwickelung bei der Einwirkung von Silbernitrat auf die Lösungen von Metallchloriden. *R.* III. 238.
Richarz, F., Elektromotorisches Verhalten von Platin in Überschwefelsäure. IV. 18.
v. Richter, V., Lehrbuch der anorganischen Chemie. *R.* III. 143.
Roberts-Austen, W. Ch., Mechanische Eigenschaften der Metalle. *R.* III. 238.
Roozeboom, Bakhuis H. W., Gleichgewichtsbestimmungen zwischen festen und flüssigen Verbindungen von Wasser mit Salzen. IV. 31.
Rowland, H. A., Normal-Wellenlängen. *R.* III. 473.

Sabatier, P., Umwandlungsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure. *R.* III. 614.
Schleiermacher, A., Wärmeleitungsfähigkeit d. Quecksilberdampfes. *R.* III. 233.
Schürmann, E., Verwandtschaft d. Schwermetalle zum Schwefel. *R.* III. 138.
Setschenow, J., Konstitution der Salzlösungen. *R.* IV. 115.
— Konstitution der Salzlösungen. *R.* IV. 586.
Seubert, K., Physikalische Konstanten von Halogensubstitutionsprodukten des Benzols und Toluols. *R.* IV. 586.
Silow, P., Legierungen. III. 605.
Sohncke, L., Bemerkung zu einem Versuche des Herrn Hertz. III. 10.
Sohncke, L., Entstehung des Stroms in der galvanischen Kette. III. 1.
Soret, Ch., Brechungsexponenten zweiaxiger Krystalle. *R.* III. 136.
Sorokin, W., Molekulares Drehungsvermögen. *R.* IV. 482.
Spring, W., Zunahme chemischer Energie an der Oberfläche IV. 658.
Stohmann, F., Cl. Kleber u. H. Langbein, Calorimetrische Untersuchungen. *R.* IV. 584.
— — — Verbrennung organischer Substanzen. *R.* IV. 416.
— — — Wärmewert der Carbonsäuren der aromatischen Reihe. *R.* IV. 487.
— — — Wärmewert der Säuren der Oxalsäurereihe und der Fumar- und Maleinsäure. *R.* IV. 488.
Stortenbeker, W., Gleichgewichtszustände zwischen Chlor und Jod. III. 11.
Stransky, L., Zahlenrelationen der Atomgewichte. *R.* III. 367.
Streintz, F., Silber-Quecksilberelement. *R.* IV. 584.
Sutherland, W., Molekulare Refraktion. *R.* III. 364.

Tammann, G., Dampfspannungen wässeriger Salzlösungen. *R.* III. 365.
— Konstitution der Legierungen. III. 441.
— Wasserstoffsuperoxyd. IV. 441.
— Wirkung der Fermente. III. 25.
Tereschin, S., Dielektrizitätskonstante einiger Flüssigkeiten. *R.* III. 363.
Thillot, A., Molekulargewicht einiger Metaphosphate. *R.* III. 493.
Thoma, M., Absorption von Wasserstoff durch Metalle. III. 69.
Thorpe, T. E., u. F. J. Hambly, Die Fluorwasserstoffsäure. *R.* III. 48.
Tiemann, F., u. A. Gärtner, Chemische u. mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung des Wassers. *R.* III. 143, 495.
v. Tietzen-Hennig, B., Scheinbare feste Elektrolyte. *R.* III. 135.
Traube, M., Autoxydation. *R.* IV. 127.
Trowbridge, J., u. W. C. Sabine, Wellenlängen im Ultraviolett. *R.* III. 240.
Tschernai, N., Ausdehnung von Salzlösungen. *R.* IV. 483.

Veley, V. H., Auflösung von Metallen in Säuren. *R.* IV. 490.
— Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle. *R.* III. 616.
— Reaktion zwischen Kupfer und Salpetersäure. *R.* IV. 481.
van der Ven, E., Das Boyle-Mariottesche Gesetz. *R.* IV. 576.

Venable, F. P., Neuberechnung d. Atomgewichte. *R.* III. 489.
Vignon, L., Bildungswärme der Salze der Phenylendiamine. *R.* IV. 580.
— Saure Eigenschaften des Zinndioxyds. *R.* IV. 476.
Voigt, W., Elektrizitätskonstanten von Flussspath, Pyrit, Steinsalz, Sylvin. *R.* III. 131.
Voigtländer, F., Diffusion in Agargallerte III. 316.
de Vries, H., Isotonische Koeffizienten einiger Salze III. 103.
— Permeabilität der Protoplaste für Harnstoff. *R.* IV. 272.

Waddell, J., Atomgewicht des Wolframs. *R.* III. 491.
Wald, F., Theorie der Krystallisation III. 572.
Walker, J., Affinitätsbestimmung organischer Basen IV. 319.
Wallach, O., Tabellen zur chemischen Analyse. *R.* IV. 128.
Walter, B., Brechungsexponenten von Salzlösungen. *R.* IV. 493.
— Fluorescenzvermögen. *R.* III. 234.
— Molekulargruppen in Lösungen. *R.* III. 234.
Warder, R. B., Flüchtigkeit wässeriger Salzsäurelösungen. *R.* III. 137.
— Dynamische Theorie des Albumin-Ammoniaks. *R.* IV. 577.
Weber, C. L., Absolute Geschwindigkeit der Jonen IV. 182.
Weber, C. L., Galvanisches Leitungsvermögen des festen Quecksilbers. *R.* IV. 590.
Wiedemann, E., Mechanik des Leuchtens. *R.* IV. 271.
— u. H. Ebert, Elektrische Entladungen. *R.* III. 364.
— — Elektrische Entladungen in Gasen und Flammen. *R.* III. 133.
Wiens, A., Spezifische Volumina. *R.* IV. 588.
Wiley, H. W., Molekulargewicht einiger Stoffe nach dem Siedepunkt. *R.* IV. 582.
Will, W., u. G. Bredig, Molekulargewichtsbestimmung gelöster Substanzen. *R.* IV. 127.
Winkler, L. W., Löslichkeit des Sauerstoffs. *R.* IV. 583.
Woukoloff, Löslichkeitsgesetz der Gase. *R.* III. 495.
— Löslichkeit des Kohlendioxyds in Chloroform. *R.* IV. 496.
Wulff, L., Krystallstrukturtheorie. *R.* III. 491. IV. 272.
Wüllner, A., Übergang der Gasspektra. *R.* IV. 587.

Young, L., Dampfdrucke und spezifische Volume ähnlicher Verbindungen. *R.* IV. 489.

Zehnder, L., Deformationsströme. *R.* IV. 272.

Sach-Register zu Band III und IV.

A. G. bedeutet Affinitätsgrösse.

Absorption von Gasen in Gemischen IV. 272.
— von Kohlensäure III. 494.
— von Wasserstoff durch Metalle III. 69.
Absorptionskoeffizient IV. 578.
Absorptionsspektrum des Nitrosylchlorids IV. 427.
— und Zusammensetzung IV. 585.
m-Acetamidobenzoësäure A. G. III. 263.
o-Acetamidobenzoësäure A. G. III. 263.
p-Acetamidobenzoësäure A. G. III. 263.
m-Acetoxybenzoësäure A. G. III. 265.
p-Acetoxybenzoësäure A. G. III. 264.
Acetsalicylsäure A. G. III. 264.
Acetursäure A. G. III. 190.
Acetylenbicarbonsäure A. G. III. 381.
Acrylsäure A. G. III. 273.
Adipinsäure A. G. III. 283.
Adsorption von Kohlensäure III. 363.
Affinität in absolutem Mass III. 608.
Affinitätsbestimmung organischer Basen IV. 319.
Affinitätsgrössen organischer Basen und Säuren IV. 575.
— — Säuren III. 170. 241. 369.
Affinitätskoeffizienten III. 450; IV. 631.
— Bestimmung ders. IV. 273.
Aktinoelektrische Erscheinungen III. 613.
Albumin-Ammoniak, dynamische Theorie dess. IV. 577.
Alkylbromide, Beständigkeit ders. III. 230.
— Einwirkung auf Metallalkylat IV. 640.
Alkylchloride, Wirkung auf Metallalkylate IV. 651.
Alkyljodide, Wirkung auf Natriumäthylat IV. 276.
— auf Kaliumalkylt IV. 631.
— auf Natriumpropylat IV. 290.
Aluminiumamalgam IV. 493.
Aluminiumchlorid, Molekulargrösse IV. 206.
Aluminiummethyl III. 164.
Aluminiumverbindungen, organische, Erstarrungen der Lösungen ders. III. 46.
Amalgame, Gefrierpunkte ders. III. 443.
Ameisensäure A. G. III. 174.
m-Amidobenzoësäure A. G. III. 262.
p-Amidobenzoësäure A. G. III. 262.
o-Amidobenzoësäure A. G. III. 261.
m-Amidobenzolsulfonsäure A. G. III. 406.
o-Amidobenzolsulfonsäure A. G. III. 406.
p-Amidobenzolsulfonsäure A. G. III. 406.
Ammonchelidonsäure A. G. III. 400.
Ammoniummalonate IV. 476.
Ammoniumsulfat, Spez. Gew. III. 310.
Amygdalin, Zersetzung durch Fermente III. 29.
Analyse, Tabellen zur chemischen III. 128.
Aneroid-Thermoskop IV. 579.
Anethol, Schmelzpunkt IV. 357.
Angelicasäure A. G. III. 243.
Annissäure A. G. III. 266.
Anthracen, Schmelzpunkt IV. 369.
Anti-Diäthylenbernsteinsäure A. G. III. 286.
Antimon, Dampfdichte IV. 261.
Antimonwasserstoff, Bildungswärme dess. III. 612.
Äpfelsäure A. G. III. 370.
Apparate für elektrochemische Untersuchungen IV. 488.
Arsen, Dampfdichte IV. 263.
Ätherbildung, Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit ders. III. 465.
— Geschwindigkeit ders. III. 450, IV. 273.
Äthylglycolsäure A. G. III. 184.
Äthylmalonsäure A. G. III. 284.
Atomgewicht des Chroms III. 611.
— des Goldes IV. 478.
— des Palladiums III. 611.
— des Rutheniums III. 236; IV. 475.
— des Sauerstoffs III. 141, 492.
— des Wolframs III. 491.
— des Zinks IV. 142, 489.
Atomgewichte, Basis ders. IV. 126.
— Einheit ders. III. 362; IV. 126, 127.
— Neuberechnung ders. IV. 489.
— von Silber und Kupfer III. 142.
— Verkettung ders. IV. 580.
— von Wasserstoff und Sauerstoff III. 141. 290.
— Zahlenrelationen ders. III. 367.
Atomrefraktion, Einfluss der Dissociation IV. 558.
— Veränderlichkeit ders. IV. 555.

Atomrefraktionen, Berechnung ders. IV. 413.
— Berechnung für Natriumlicht III. 210.
— der Halogene III. 225.
— des Kohlenstoffs III. 218.
— des Sauerstoffs III. 219.
— des Wasserstoffs III. 218.
Atropasäure A. G. III. 276.
Attraktion, Gesetz der molekularen III. 233.
Auflösung fester Körper IV. 150.
— von Metallen in Säuren IV. 490.
Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle III. 616.
Ausdehnung der Gase, Wärmeerscheinungen bei ders. IV. 271.
— des Quarzes IV. 476.
— des Wassers IV. 481.
Autoxydation IV. 127.

Bandenspektra der Metalloide III. 139.
Bandenspektren der Kohle IV. 492.
Baryumnitrat, Spez. Gew. IV. 196.
Bemerkung zu einem Versuch des Herrn Hertz III. 10.
Benzalmalonsäure A. G. III. 369.
Benzidin, Chlorhydride dess. III. 236.
Benzoësäure A. G. III. 246.
Benzol, physikalische Eigenschaften dess. III. 140.
— und Toluol, physikalische Konstanten von Halogensubstitutionsprodukten IV. 586.
Bernsteinsäure A. G. III. 282.
Bernsteinsäuren, bisubstituierte A. G. IV. 583.
Bestimmung gelöster Gase IV. 127.
Bibromgallussäure A. G. III. 257.
Binitrocapronsäure A. G. III. 196.
Bleinitrat, Spez. Gew. IV. 201.
Borneole, Verbrennungswärmen ders. III. 237.
Boyle-Mariottesches Gesetz IV. 576.
Boylesches Gesetz bei niedrigen Drucken III. 135.
Brechungsexponenten zweiaxiger Krystalle III. 136, 237.
— von Salzlösungen IV. 493.
Brechungsvermögen von Mischungen IV. 561.
Brenzschleimsäure A. G. III. 385.
Brenzweinsäure A. G. III. 285.
Brom, Atomrefraktion III. 225.
Bromamidobenzolsulfonsäuren A. G. III. 408, 409.
Brombaryum, Spez. Gew. IV. 201.
m-Brombenzoësäure A. G. III. 256.
o-Brombenzoësäure A. G. III. 256.
Brombenzol, Molekularvolum IV. 69.
Bromdiamido-*p*-Sulfotoluolsäure A. G. III. 413.
Bromnitrobenzoësäure A. G. III. 261.
m-Bromtoluol, Molekularvolum IV. 76.
o-Bromtoluol, Molekularvolum IV. 72.
p-Bromtoluol, Molekularvolum IV. 79.
α-Bromzimmtsäure A. G. III. 278.
β-Bromzimmtsäure A. G. III. 278.
Brownsche Bewegung III. 134; IV. 496.
Buttersäure A. G. III. 175.

Calorimetrische Untersuchungen IV. 584.
Capronsäure A. G. III. 176.
Carbaminthioglycolsäure A. G. III. 180.
Carbonsäuren der aromatischen Reihe, Wärmewert IV. 487.
Cersulfat, spezifisches Gewicht der Lösungen dess. IV. 483.
Chelidonsäure A. G. III. 400.
Chemie, Lehrbuch der anorganischen IV. 143.
— Repititorium ders. IV. 592.
Chemische Mechanik und elektrische Leitfähigkeit IV. 474, 475.
Chemische und mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung des Wassers III. 143.
— Vorgänge dritter Ordnung IV. 89.
— — langsame III. 362.
— Wirkung zwischen festen Stoffen IV. 578.
Chemistry, Elementary Text-Book of IV. 128.
Chinaldinsäure A. G. III. 395.
Chininsäure A. G. III. 395.
Chinolinsäure A. G. III. 380.
Chlor, Atomrefraktion III. 225.
Chlorbaryum, Spez. Gew. IV. 198.
m-Chlorbenzoësäure A. G. III. 255.
o-Chlorbenzoësäure A. G. III. 255.
p-Chlorbenzoësäure A. G. III. 256.
Chlorbenzol, Molekularvolum IV. 67.
Chlorcalcium, Hydrate dess. und ihre Löslichkeit IV. 33.
Chlorcalciumlösungen, Dichtigkeit und die Ausdehnung ders. III. 425.
α-Chlorcrotonsäure A. G. III. 244.
β-Chlorcrotonsäure A. G. III. 245.
Chlorfumarsäure und die magnetische Drehung einiger ihrer Abkömmlinge III. 48.
α-Chlorisocrotonsäure A. G. III. 244.
β-Chlorisocrotonsäure A. G. III. 245.
Chlorkalium, Spez. Gew. III. 312.
Chlormaleïnsäure und die magnetische Drehung einiger ihrer Abkömmlinge III. 48.
Chlornatrium, Spez. Gew. III. 312.
o-Chloroxanilsäure A. G. III. 288.
p-Chloroxanilsäure A. G. III. 288.

Chlorphtalsäure A. G. III. 378.
Chlorsilber, Dampfdichte IV. 267.
m-Chlorsuccinanilsäure A. G. III. 373.
o-Chlorsuccinanilsäure A. G. III. 373.
p-Chlorsuccinanilsäure A. G. III. 373.
m-Chlortoluol, Molekularvolum IV. 73.
o-Chlortoluol, Molekularvolum IV. 71.
p-Chlortoluol, Molekularvolum IV. 78.
Chlorverbindungen des Jods III. 11.
Chlorwasserstoff, elektrische Leitfähigkeit dess. in verschiedenen Lösungsmitteln IV. 429.
Chlor und Jod, Gleichgewichtszustände III. 11.
Chrom, spezifische Wärme IV. 586.
Cinchomeronsäure A. G. III. 389.
Cinchoninsäure A. G. III. 395.
Citraconsäure A. G. III. 382.
Colloidsubstanzen, Verhalten ders. gegen das Raoultsche Gesetz IV. 457.
Crotonsäure A. G. III. 241.
o-Cumarsäure A. G. III. 277.
Cuminsäure A. G. III. 271.
m-Cyanbenzoësäure A. G. III. 258.
Cyanessigsäure A. G. III. 178.

Dampfdichtebestimmungen einiger Elemente und Verbindungen bei Weissglut IV. 249.
Dampfdruck, statische und dynamische Messungsart dess. IV. 1.
Dampfdrucke III. 47.
— Bestimmung ders. durch Wägung IV. 537.
— und spezifische Volume ähnlicher Verbindungen IV. 489.
Dampfspannungen, thermodynamische Beziehungen für dies. IV. 49.
— von Lösungen IV. 41.
— wässeriger Salzlösungen III. 365.
Deformationen, homogene III. 136.
Deformationsströme IV. 272.
Dehydracetsäure A. G. III. 400.
Densitätszahlen und wässerige Lösungen III. 134.
Depressimeter IV. 497.
Destillation eines Gemenges ungleichflüchtiger Stoffe IV. 577.
Diamidobenzolsulfonsäure A. G. III. 407.
Diamido-*p*-Sulfotoluolsäure A. G. III. 413.
Diäthylprotocatechusäure A. G. III. 267.
Dibromamidobenzolsulfonsäure, A G. III. 408, 410.
Dichloressigsäure A. G. III. 177.
Dielektrizitätskonstante einiger Flüssigkeiten III. 363.
— des Wassers IV. 271.
Diffusion in Agargallerte III. 316.
Diffusionsgeschwindigkeit, Bestimmung der absoluten III. 327.
Diffussionsversuch, einfacher III. 110.
Diglycolsäure A. G. III. 186.
Dilatometer, neues III. 489.
Dimethylmalonsäure A. G. III. 285.
Dimethylpyridindicarbonsäuren A. G. III. 391.
Dioxybenzoësäure, 1 : 3 : 5 A. G. III. 251.
Dipyridyldicarbonsäure A. G. III. 396.
Dipyridylmonocarbonsäure A. G. III. 396.
Dispersion der organischen Verbindungen IV. 478.
Dissociation der Sulfide von Cadmium und Zink IV. 270.
— von Zink- und Cadmiumoxyd III. 616.
— der Dämpfe von Aminen IV. 663.
Dissociationserscheinungen, kinetische Theorie ders. IV. 582.
Dissociationstheorie der Elektrolyte III. 588.
Dissociationswärme und der Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte IV. 96.
— der Elektrolyte IV. 103.
Dithiodiglycolsäure A. G. III. 188.
Doppelschichten, elektrische IV. 493.
Dopplersches Prinzip IV. 579.
— — Anwendung auf leuchtende Gasmolekeln III. 233.
Drehungs- und Brechungswinkel, Beziehungen zwischen dens. IV. 482.

Eis und Salzwasser III. 136.
Eisen, Absorption von Wasserstoff III. 91.
Eisensulfat, Spez. Gew. III. 311.
Elastizität des Glases III. 365.
— des Krystallglases, Untersuchungen über dies. III. 47.
Elastizitätskonstanten von Flussspat, Pyrit, Steinsalz, Sylvin III. 131.
Elektrische Entladungen IV. 485.
— — in Gasen und Flammen III. 133.
— Leitfähigkeit d. Salzlösungen IV. 474.
Elektrische Leitfähigkeit von Salzlösungen IV. 475.
Elektrischer Strom, Richtung und Geschwindigkeit dess. III. 237.
Elektrizitätsverlust durch Beleuchtung IV. 585.
Elektrochemie und Thermochemie einiger organischer Säuren IV. 415.
Elektrochemische Thermodynamik III. 159.
Elektrolyse, Änderung der Stromintensität bei ders. IV. 496.
— Anfangszustand bei ders. III. 612.
— Bericht des Komitees für die Untersuchung ders. III. 235.
— gemischter Lösungen IV. 525.
Elektrizität, Durchgang durch Gase IV. 663.

Elektrolyse des Kupferchlorürs III. 139.
Elektrolyte, scheinbare feste III. 135.
Elektrolytische Thermoketten IV. 169.
Elektromotorische Kontaktkraft IV. 496.
— Kraft der galvanischen Elemente IV. 475.
— — von Ketten mit gemischten Salzlösungen III. 490; IV. 491.
— — und thermochemische Daten III. 490.
— Wirksamkeit der Jonen IV. 129.
— Kraft, Wirkung des Chlors auf dies. III. 239.
Elektromotorisches Verhalten von Platin in Überschwefelsäure IV. 18.
Emissionsspektrum des Ammoniaks IV. 435.
Entgegnung auf eine Bemerkung des Herrn E. Conrady IV. 413.
Entladungen, elektrische III. 364.
Entzündungsgeschwindigkeit explosiver Gasgemische III. 493.
Essigsäure A. G. III. 174.
— Dampfdrucke III. 57.
Exner und Tuma IV. 570.

Fermente, nichtorganische IV. 484.
— Wirkung III. 25.
Ficksches Gesetz, Prüfung dess. III. 320.
Flammen, photometrische Untersuchungen an dens. IV. 578.
Flüchtigkeit der Kohlenstoffverbindungen IV. 576.
— wässeriger Salzsäurelösungen III. 137.
Fluor, Verbindungswärme dess. mit dem Wasserstoff IV. 496.
m-Fluorbenzoësäure A. G. III. 258.
Fluorescenzvermögen III. 234.
Fluoride, Neutralisationswärme ders. IV. 384.
Fluorwasserstoffsäure, Dampfdichte ders. III. 48.
Flüssigkeitsketten IV. 139.
Fumarsäure A. G. III. 380.
Funkenübergang, erforderliche Potentialdifferenz zu dems. III. 488.

Gallussäure A. G. III. 252.
Galvanische Elemente IV. 176.
— Kette, Entstehung des Stromes in ders. III. 1.
Galvanischer Leitungswiderstand und Änderung des Aggregatzustandes III. 131.
Gasspektra, Übergang ders. IV. 587.
Gasvolumetrische Bestimmung des Stickstoffs III. 368.
Geschwindigkeitskonstanten, Methode zur Bestimmung des Verhältnisses zweier IV. 300.
Gleichgewicht bei kondensierten Systemen III. 336.
Gleichgewicht, chemisches III. 132.
Gleichgewichtsbedingungen zwischen festen und flüssigen Verbindungen von Wasser mit Salzen IV. 31.
Glutarsäure A. G. III. 283.
Glycerinsäure A. G. III. 192.
Glycolsäure A. G. III. 183.
Glyoxalsäure A. G. III. 188.

Halögendoppelsalze, Natur ders. IV. 270.
Haloidsalze, Zerlegung ders. durch das Licht III. 362.
Harnstoff, Permeabilität der Protoplaste für dens. IV. 272.
— Verbrennungswärme IV. 664.
— Zersetzung durch Fermente III. 32.
α-Hemipinmethylestersäure A. G. III. 269.
β-Hemipinmethylestersäure A. G. III. 269.
Hemipinsäure A. G. III 268.
Hippursäure A. G. III. 190.
Hydratropasäure A. G. III. 271.
Hydroparacumarsäure A. G. III. 273.
Hydrosorbinsäure A. G. III. 274.
Hydrozimmtsäure A. G. III. 271.
Hyposulfite, Zersetzung ders. durch Säuren III. 140.

Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers, Einwirkung von Nichtleitern auf dies. IV. 234.
— der Säuren IV. 244.
Jod, Atomrefraktion III. 225.
Jodbenzol, Molekularvolum IV. 70.
Jodlithium, Lösungswärme dess. IV. 482.
Jodoform, molekulare Erniedrigung III. 489.
— kryoskopisches Verhalten dess. in Benzol und Eisessig III. 351.
β-Jodpropionsäure A. G. III. 193.
Jonen, absolute Geschwindigkeit ders. IV. 182.
— freie III. 120.
Isobuttersäure A. G. III. 175.
Isocinchomeronsäure A. G. III. 389.
Isocrotonsäure A. G. III. 242.
Isodehydracetsäure A. G. III. 401.
Isomalsäure III. 140.
Isomorphe Mischungen, spezifisches Gewicht ders. III. 497.
Isomorphismus, Beiträge zur Kenntnis dess. IV. 593.
Isonicotinsäure A. G. III. 387.
Isotonische Koeffizienten einiger Salze III. 103.
Isovanilinsäure A. G. III. 267.
Itaconsäure A. G. III. 383.

Kaliumalaun, Spez. Gew. III. 314.
Kaliumalaun-Thalliumalaun, isomorphe Gemische III. 524.
Kaliumnitrat, Spez. Gew. III. 313.
Kaliumsulfat, Spez. Gew. III. 309.
Kaliumsulfat, Ammoniumsulfat, isomorphe Gemische III. 510.
Kampher, Verbrennungswärmen ders. III. 237.
Kampherkohlensäure A. G. III. 404.
Kamphersäure A. G. III. 402.
— Verbrennungswärme ders. III. 47.
Kampholsäure A. G. III. 405.
Kamphoronsäure A. G. III. 403.
Kapillarelektrometer III. 365.
Kapillarität, Bestimmung ders. IV. 485.
Karbonate, Bildungswärme alkalischer III. 139.
Kobalt III. 140.
— und Nickel IV. 586.
Kohlendioxyd, Löslichkeit dess. in Chloroform IV. 496.
— Verdampfungswärme dess. IV. 581.
Kohlenoxyd, Absorption dess. IV. 481.
Kohlensäure, spezifische Wärme komprimierter III. 137.
Kohlenstoff, Verbrennungswärmen dess. IV. 477.
Kolligative Eigenschaften III. 414.
Kolloidlösungen, Gefrieren einiger IV. 486.
Kompressibilität des Krystallglases III. 495.
— des Quecksilbers III. 365.
Konstitutive Eigenschaften III. 414.
Kontraktion des Brechungsvermögens IV. 562.
— in den Lösungen IV. 575.
Konzentrationsketten, Theorie ders. IV. 154.
— von Herrn v. Helmholz, Theorie ders. IV. 162.
Korksäure A. G. III. 283.
Kritischer Punkt, Zustand der Materie in der Nähe dess. IV. 495.
Kryoskopische Untersuchungen, Apparat für dies. IV. 10.
Krystalle, fliessende IV. 462.
Krystallstrukturtheorie III. 491; IV. 272.
Krystallisation, zur Theorie ders. III. 572.
— und physikalische Bindung IV. 127.
Kupfer und Salpetersäure, Reaktion zwischen IV. 481.
Kupferchlorür, Dampfdichte IV. 266.
Kupfersulfat, Spez. Gew. III. 311.

Labiles Gleichgewicht der Atome III. 145.
Latente Schmelzwärme, Bestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung III. 203.
Latente Wärme einiger sehr flüchtiger Stoffe III. 140.
Lävulinsäure A. G. III. 193.
Legierungen III. 605.
Legierungen, Anwendung der Raoultschen Methode auf dies. III. 615.
— Konstitution ders. III. 441.
Leitfähigkeit der Elektrolyte IV. 575.
— geschmolzener Salze III. 237.
— elektrische, geschmolzener Salze IV. 270.
— der konzentrierten Schwefelsäure III. 366.
Leitungsfähigkeit gelatinehaltiger Zinkvitriollösungen III. 494.
Leitungswiderstand des Quecksilbers III. 132.
Leuchten, zur Mechanik dess. IV. 271.
Lichtemission glühender Metalle III. 235.
Lichtgeschwindigkeit in den Metallen III. 367.
Linksweinsäure A. G. III. 372.
Löslichkeit der Salze III. 613.
— — allgemeine Übersicht IV. 38.
— von Salzen, gegenseitige Beeinflussung IV. 372, 664.
Löslichkeitsgesetz der Gase III. 495.
Lösungen der Colloide III. 135.
— Einfluss der Schwere auf dies. III. 46.
— isomerer organischer Verbindungen III. 48.
— Natur ders. IV. 479.
— spezifische Wärme ders. IV. 416.
— übersättigte IV. 486.
— Zustand ders. IV. 445.
Lösungswärme bis zur Sättigung IV. 53.
— in verschiedenen Lösungsmitteln III. 231.
Lutidinsäure A. G. III. 389.

Magnesiumsulfat Spez. Gew. III. 310.
— Eisensulfat, isomorphe Gemische III. 534.
Magnetische Drehung der Stickstoffverbindungen IV. 479.
Magnetismus der Gase IV. 485, 487.
Maleïnsäure A. G. III. 380.
Malonanilsäure A. G. III. 370.
Malonsäure A. G. III. 282.
Mandelsäure A. G. III. 272.
Mannit, Schmelzpunkt IV. 365.
Mekonsäure A. G. III. 399.
Mesaconsäure, G. G. III. 382.
Metalle, mechanische Eigenschaften ders. III. 238.
Metaphosphorsäure, Umwandlungsgeschwindigkeit ders. III. 614.
Metawolframsäure, Verbindungen ders. IV. 477.
Methyläthylacrylsäure A. G. III. 275.

Methylalkohol, Dampfdrucke III. 50.
Methylglycolsäure A. G. III. 185.
Methylmalonsäure A. G. III. 284.
α-Methylpyridindicarbonsäure A. G. III. 391.
Methylpyridintricarbonsäure A. G. III. 393.
Methylsalicylsäure A. G. III. 266.
Mikroorganismen, Reaktionen durch III. 35.
Milchsäure A. G. III. 191.
Milchsäurereihe, Verbrennungswärme einiger Säuren ders. III. 46.
Mischung von Äthylalkohol und Äther, thermische Eigenschaften III. 63.
Mischungswärme komprimierter Gase III. 138.
Molekulare Refraktion III. 364.
Molekulares Drehungsvermögen IV. 482.
Molekulargewicht, Bestimmung dess. aus Siedepunktserhöhungen IV. 539.
— der Metalle III. 359.
— einiger Metaphosphate III. 493.
— nach dem Siedepunkt IV. 582.
— und Siedepunktserhöhung III. 603.
Molekulargewichte der Metalle IV. 490.
Molekulargewichtsbestimmung aus Dampfdruckerniedrigungen VI. 532.
— gelöster Substanzen IV. 127.
— kryoskopische IV. 497.
Molekulargrösse des Schwefels III. 228.
Molekulargruppen in Lösungen III. 234.
Molekularkräfte, Wirkungsweite ders. IV. 417.
Molekularphysik III. 368.
Molekularrefraktion fester Körper IV. 559.
Molekularvolume von Flüssigkeiten III. 138.
Molekularvolumina aromatischer Verbindungen IV. 66.
— organischer Verbindungen IV. 588.
Monobromessigsäure A. G. III. 178.
Monobromgallussäure A. G. III. 257.
Monobrommaleïnsäure A. G. III. 381.
Monochloressigsäure A. G. III. 176.
Mononitrocapronsäure A. G. III. 196.
Morphinverbindungen, kryoskopisches Verhalten ders. III. 476.

Naphtalin, Anwendung zur Molekulargewichtsbestimmung III. 38.
— Schmelzpunkt IV. 360.
Natrium, Lösungen von Metallen in dems. III. 445.
Natriumcarbonatlösungen, Dichtigkeit und Ausdehnung ders. III. 435.
Natriumchlorat, Drehung der Polarisationsebene in dems. IV. 589.
Natriummethylat u. Alkyljodide IV. 294.
Natriumnitrat, Spez. Gew. III. 313.
Neutralisationswärme der Schwefelsäure IV. 473.
— Theorie IV. 107.
Nickel III. 140.
Nicotinsäure A. G. III. 386.
Nitrate, Isomorphismus ders. IV. 597.
Nitrile, Verbrennungs- und Bildungswärmen ders. 477.
m-Nitrobenzoësäure A. G. III. 259.
o-Nitrobenzoësäure A. G. III. 259.
p-Nitrobenzoësäure A. G. III. 259.
Nitro- und Cyankampfer, thermische Untersuchungen IV. 496.
o-Nitrophenylglycolsäure A. G. III. 185.
p-Nitrophenylglycolsäure A. G. III. 185.
o-Nitrophenylpropiolsäure A. G. III. 280.
α-Nitrophtalsäure A. G. III. 377.
β-Nitrophtalsäure A. G. III. 377.
o-Nitrosalicylsäure A. G. III. 260.
p-Nitrosalicylsäure A. G. III. 260.
Normal-Wellenlängen IV. 473.

Oberfläche, Zunahme der chemischen Energie an ders. IV. 664.
Opiansäure A. G. III. 268.
Optisch-chemische Studien IV. 553.
Optische Mitteilungen IV. 578.
Optisches Drehvermögen IV. 475.
Osmotischer Druck, Gefrierpunktserniedrigung und elektrische Leitfähigkeit III. 198.
— — Molekulargewichtsbestimmungen aus dems. IV. 126.
— — Natur dess. IV. 444.
— — und freie Energie IV. 590.
— — und Erniedrigung der Dampfspannung III. 115.
Osmotisches Gleichgewicht III. 141.
Oxalsäure A. G. III. 281.
Oxalsäurereihe, Verbrennungswärme einiger Säuren ders. III. 46.
p-Oxaltoluidsäure A. G. III. 288.
Oxalursäure A. G. III. 286.
Oxaminsäure A. G. III. 286.
Oxanilinsäure A. G. III. 286.
m-Oxybenzoësäure A. G. III. 247.
p-Oxybenzoësäure A. G. III. 247.
Oxycinchomeronsäure A. G. III. 390.
Oxyisobuttersäure A. G. III. 195.
α-Oxykamphoronsäure A. G. III. 403.
β-Oxykamphoronsäure A. G. III. 404.
Oxymenthylsäure A. G. III. 405.
α-Oxynicotinsäure A. G. III. 387.
β-Oxypropionsäure A. A. III. 191.
Oxysalicylsäure, 1:2:3 A. G. III. 248.
— 1:2:5 A. G. III. 248.
Oxyterephtalsäure A. G. III. 377.

Palladium, Absorption von Wasserstoff durch dass. III. 69.

Papaverinsäure A. G. III. 398.
Para-Dimethylbernsteinsäure A. G. III. 286.
Paracumarsäure A. G. III. 277.
Paraorsellinsäure A. G. III. 254.
Parasorbinsäure A. G. III. 275.
Periodisches Gesetz der chemischen Elemente IV. 486, 590.
— — Experimentaluntersuchungen über dass. IV. 344.
Phenoldisulfosäure IV. 581.
Phenylamidoessigsäure A. G. III. 189.
Phenylendiamine, Bildungswärme der Salze ders. IV. 580.
Phenylglycolsäure A. G. III. 184.
Phenyllutidindicarbonäthylestersäure A. G. III. 394.
Phenyllutidindicarbonsäure A. G. III. 394.
Phenylpropiolsäure A. G. III. 279.
Phenylpyridindicarbonsäure A. G. III. 397.
α-Phenylpyridindicarbonsäure A. G. III. 398.
Phloretinsäure A. G. III. 273.
Phloroglucincarbonsäure A. G. III. 253.
Phosphor, Dampfdichte IV. 259.
Phosphorescenz IV. 492.
Photochemische Zersetzung des Chlorwassers IV. 483.
Photographie und Elektrizität III. 492.
Phtalamidoessigsäure A. G. III. 190.
Phtalaminsäure A. G. III. 379.
m-Phtalsäure A. G. III. 376.
o-Phtalsäure A. G. III. 376.
Phtalursäure A. G. III. 479.
Picolinsäure A. G. III 385.
Pimelinsäure A. G. III. 283.
Polarisation und Elektrolyse IV. 478.
Polarisationsstrom, Erklärung dess. IV. 3.
Potentialdifferenz an der Grenzfläche zweier Elektrolyte IV. 165.
— zweier Metalle III. 612.
— zwischen einem Metall und einer Lösung III. 495.
— zwischen einer Elektrode und einem Elektrolyt III. 134.
— zwischen verschieden konzentrierten Lösungen IV. 136.
Prinzip, allgemeines, für die in Elektrolyten wirksamen elektromotorischen Kräfte IV. 133.
Propionsäure A. G. III. 175.
Protocatechusäure, A. G. III. 250.
Prout, Hypothese III. 141.
o-Pyridinbenzoësäure A. G. III. 397.
ββ'-Pyridindicarbonsäure A. G. III. 389.
Pyridinpentacarbonsäure A. G. III. 393.
Pyridintetracarbonsäure (αβγβ') A. G. III. 393.
Pyridintricarbonsäuren A. G. III. 392.
Pyrogallolcarbonsäure A. G. III. 252.
Pyromekonsäure A. G. III. 399.
Pyrrol, Verhalten dess. zum Raoultschen Gesetz III. 347.

Quecksilber, Dampfdichte IV. 265.
— festes, galvanisches Leitungsvermögen dess. IV. 590.
Quecksilbertropfelektroden III. 365.

Raoultsche Methode III. 616.
Raoultsches Erstarrungsgesetz III. 38.
— Gesetz III. 113.
— — Vorlesungsversuch III. 141.
Reaktionen, normale und anormale III. 596.
Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker IV. 226.
— bei der Zerlegung von Salzen der Haloidsauerstoffsäuren IV. 484.
— Einfluss der Temperatur auf dies. IV. 226.
Reaktionsgeschwindigkeiten, mittlere IV. 520.
Rechtsweinsäure A. G. III. 371.
Refraktion und Dichte der gasförmigen Elemente IV. 481.
Refraktionsvermögen der Flüssigkeiten III. 131.
α-Resorcylsäure, A. G. III. 249.
β-Resorcylsäure, A. G. III. 249.
Rhodanessigsäure A. G. III. 179.
Rohrzucker, Zersetzung durch Fermente III. 33.
Rotationsdispersion, magnetische III. 364.

Salicylsäure A. G. III. 247.
Salpetersäure, Berechnung ders. III. 368.
Salzbildung III. 588.
Salze, Löslichkeit ders. in Gegenwart von Säuren, Basen und Salzen IV. 494.
Salzlösungen, Ausdehnung ders. IV. 483.
— Dichtigkeit und Ausdehnung ders. III. 423.
— Konstitution ders. IV. 117, 586.
Sauerstoff, verhältnismässige Dichte dess. III. 238.
— Löslichkeit dess. IV. 583.
Schmelzpunkt organischer Substanzen, genaue Bestimmung dess. IV. 349.
Schmelzwärmen, latente IV. 517.
Schweben feiner Teilchen IV. 579.
Schwefel, Dampfdichte IV. 266.
— Molekulargrösse dess. III 67.
— Sauerstoffverbindungen dess. IV. 473, 474.
— Verwandtschaft der Schwermetalle III. 138.
Schwingungen, elektrische in Elektrolyten IV. 587.
Sebacinsäure A. G. III. 284.

Senfölessigsäure A. G. III. 181.
Siedepunkte von Natrium und Kalium IV. 416.
Silber, allotropische Formen dess. IV. 494.
Silberchlorat, Spez. Gew. IV. 203.
Silbernitrat, Spez. Gew. IV. 202.
Silber-Quecksilberelement IV. 584.
Sorbinsäure A. G. III. 274.
Spektrograph IV. 578.
Spektrometrische Eisenbestimmung IV. 585.
Spektrophotometer, neues III. 562.
Spezifische Gewichte, Tabelle III. 143.
— Volumina IV. 588.
— Wärme der Gase III. 240.
— — des Quecksilbers III. 363.
— Wärmen im Wasserdampf, Verhältnis IV. 491.
Spezifisches Gewicht von Salzen III. 289.
— — von in Wasser löslichen Salzen IV. 189.
Stickstoffdioxyd, Molekulargewicht dess. III. 66.
Stickstoffsuperoxyd, Dampfdrucke III. 59.
Stromenergie, Quelle ders. III. 7.
Succinanilsäure A. G. III. 373.
Succinthionursäure A. G. III. 375.
o-Succintoluidsäure A. G. III. 374.
p-Succintoluidsäure A. G. III. 374.
Succinursäure A. G. III. 375.
Sulfite IV. 582.
Synthetische Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen IV. 592.

Tartrate, Drehvermögen der Lösungen einiger III. 134; IV. 663.
Tartronsäure A. G. III. 369.
Tellur IV. 344.
— und das periodische Gesetz IV. 481.
Temperaturen, über die Messung sehr tiefer III. 139.
Temperaturkoeffizienten, negative, der Leitfähigkeit IV. 112.
Tension des Sauerstoffs im Blute III. 137.
Terebinsäure A. G. III. 402.
Terpilene, Verbrennungswärmen ders. III. 237.
Terpin, wasserfreies, Verbrennungswärme dess. III. 237.
Terpinhydrat, Verbrennungswärme dess. III. 237.
Tetrolsäure A. G. III. 246.
Thallium, Dampfdichte IV. 264.
Thalliumalaun, Spez. Gew. III. 314.
Thermochemie, Prinzipien ders. III. 488.
Thermochemische Daten IV. 580.
— Studien III. 367.
Thermoströme IV. 415.
Thiacetsäure A. G. III. 182.
Thiodiglycolsäure A. G. III. 187.
Thioglycolsäure A. G. III. 182.
Thiophen, physikalische Eigenschaften dess. III. 140.
α-Thiophensäure A. G. III. 384.
β-Thiophensäure A. G. III. 384.
Tiglinsäure A. G. III. 242.
Toluidinsulfonsäure, A. G. III. 411, 412.
α-Toluylsäure A. G. III. 270.
m-Toluylsäure A. G. III. 270.
o-Toluylsäure A. G. III. 269.
p-Toluylsäure A. G. III. 270.
Transformation der thermischen Koeffizienten III. 367.
— und Gleichgewicht III. 614.
Traubensäure A. G. III. 372.
Tribromamidobenzolsulfonsäure, 1:2:3:4:5 A. G. III. 409, 410, 411.
Trichlorbuttersäure A. G. III. 194.
Trichloressigsäure A. G. III. 177.
Trichlormilchsäure A. G. III. 194.
Tropasäure A. G. III. 272.
Tropfelektroden III. 354; IV. 570.
— Helmholtz' Theorie ders. IV. 577.

Ultraviolettes Licht, Zerstäuben der Körper durch dass. IV. 415.
Umbellsäure A. G. III. 277.
Umkehrbare Elektroden IV. 147.
— Umwandlungen III. 366.
Umwandlung des Cupribikaliumchlorids III. 336.
Umwandlungstemperatur bei der doppelten Zersetzung III. 482.
Untersalpetrigsaure Salze, Bildungswärme ders. IV. 495.

Valenz des Aluminiums III. 366.
Valeriansäure A. G. III. 175.
Vanillinsäure A. G. III. 266.
Vaporimeter, Anwendung dess. IV. 535.
Veränderlichkeit frisch zubereiteter Flüssigkeiten IV. 491.
Veratrumsäure A. G. III. 267.
Verbrennung organischer Substanzen IV. 416.
Verbrennungswärme III. 614.
— einiger organischer Stoffe IV. 476, 484.
Verbrennungswärmen III. 612.
Verdampfung und Dissociation III. 49, 63.
Verdampfungswärme IV. 487.
— des Wassers IV. 415.
Verdrängungen zwischen dem Sauerstoff und den Halogenen IV. 579.
Vierfache Punkte IV. 47.

Wackenrodersche Flüssigkeit III. 134.
Wärme, tierische IV. 664.

Wärmeausdehnung bei hohen Temperaturen III. 236.
Wärmeentwicklung bei der Einwirkung von Silbernitrat auf die Lösungen von Metallchloriden III. 238.
Wärmeleitungsfähigkeit des Quecksilberdampfes III. 233.
Wärmeleitungsvermögen der Mischungen von Äthylalkohol und Wasser III. 142.
Wärmewert der Säuren der Oxalsäurereihe und der Fumar- und Maleïnsäure IV. 488.
Wasser, chemische und mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung dess. III. 495.
— Zusammensetzung dess. III. 615.
— und Chlorwasserstoff, gleichzeitige Bildung ders. IV. 579.
Wasserdampf, spezifisches Volum des bei 0° gesättigten IV. 491.
Wasserstoff, verhältnismässige Dichte dess. III. 237.
— reduzierende Wirkung dess. III. 239.
Wasserstoffsuperoxyd IV. 441.
Webers, H. F., Strahlungsgesetz III. 491.
Weinsäure, Rotationsänderungen ders. III. 140.
Wellenlängen im Ultraviolett III. 240.
Wert der Grade bei Thermometern III. 137.
Widerstandsrollen, Winden ders. III. 613.
Wismut, Dampfdichte IV. 257.

Xylidinsulfonsäure, A. G. III. 411.

Zähigkeit von Lösungen IV. 589.
Zimmtsäure A. G. III. 276.
Zinndioxyd, saure Eigenschaften dess. IV. 476.
Zirkonium und sein Atomgewicht IV. 494.
Zustandsgleichungen für Lösungen IV. 447.
Zweiter Hauptsatz, Allgemeinheit dess. III. 363.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

M. BERTHELOT in Paris, J. W. BRÜHL in Heidelberg, TH. CARNELLEY in Dundee, H. Le CHATELIER in Paris, C. M. GULDBERG und P. WAAGE in Christiania, A. HORSTMANN in Heidelberg, H. LANDOLT in Berlin, O. LEHMANN in Karlsruhe, D. MENDELEJEW und N. MENSCHUTKIN in St. Petersburg, LOTHAR MEYER in Tübingen, VICTOR MEYER in Heidelberg, L. F. NILSON und O. PETTERSSON in Stockholm, L. PFAUNDLER in Innsbruck, W. RAMSAY in London, F. M. RAOULT in Grenoble, R. SCHIFF in Modena, W. SPRING in Lüttich, F. STOHMANN in Leipzig, J. THOMSEN in Kopenhagen, F. E. THORPE in London

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM.

IV. BAND. 6. HEFT.

MIT HERMANN KOPP'S BILDNIS UND 6 FIGUREN IM TEXT,

NEBST TITEL, INHALT UND REGISTER ZUM III. UND IV. BAND.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1889.

Ausgegeben am 31. December 1889.